

Über ZnSb und seine Mischkristalle mit CdSb

Schneider, Günther

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 18, 1966,
S.131-164



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Über ZnSb und seine Mischkristalle mit CdSb

Von G. Schneider

Vorgelegt von E. Justi

(Eingegangen am 22. 8. 1966)

Übersicht: Über die II-V-Verbindungen ZnSb und CdSb und ihre Mischkristalle wurden im hiesigen Institut eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt. Diese Verbindungen interessierten zunächst hauptsächlich für thermoelektrische Anwendungen, es zeigten sich dann aber auch eine Reihe rein physikalisch interessanter Eigenschaften. Besonders über die neueren Ergebnisse wird hier berichtet. Zu Beginn wird auf die Schwierigkeiten bei der Herstellung der Proben in polykristalliner wie in einkristalliner Form eingegangen. Es folgen Ergebnisse für die Thermokraft α und die elektrische Leitfähigkeit σ bei Zimmertemperatur. Durch Einkristallzüchtung mittels Zonenschmelzen wird die Beweglichkeit der Ladungsträger wesentlich auf einen Wert von etwa $580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gesteigert, was auch seinen Ausdruck in den thermoelektrisch wichtigen größeren $\alpha^2 \cdot \sigma$ -Werten findet. Weiten Raum nehmen die Dotierungsversuche ein, wobei besonders das Problem der Invertierung vom p- in den n-Typ eine Rolle spielt. Bei reinem CdSb gelingt die Invertierung z. B. mit Elementen der dritten Gruppe des Periodensystems, bei reinem ZnSb gelingt so nur eine Herabsetzung der Defektelektronenkonzentration. Bei CdSb-reichen Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$ ist auch die Invertierung möglich, aber bereits bei der Zusammensetzung $x = 0,5$ erfolgt nach anfänglicher Invertierung eine Rückwandlung in den p-Typ im festen Zustand bei Zimmertemperatur. Diese interessante Erscheinung wird ergänzt durch weitere wie Wiederholung der Invertierung durch Tempern, Beschleunigung der Rückwandlung durch Abkühlung, Verzögerung der Rückwandlung durch Anlegen eines Temperaturgradienten an die Proben. Daß in einkristallinem Material gegenüber polykristallinem die Umwandlungserscheinungen herabgesetzt werden, weist auf eine Beteiligung der Korngrenzen hin. Für alle diese Erscheinungen wird eine mögliche Erklärung auf Grund von Diffusionsvorgängen der Dotieratome gegeben. Weiterhin wird über verschiedene elektrische Transportgrößen im Bereich von Temperaturen des flüssigen Heliums bis hinauf zu etwa 500°C berichtet. Bei tiefen Temperaturen zeigen die elektrische Leitfähigkeit und die Hall-Konstante R die typischen Eigenschaften der Störbandleitung (z. B. Maximum für $R(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei kleiner Ladungsträgerkonzentration n , konstantes $R(T)$ für großes n). Ferner ergibt sich bei den tiefsten Temperaturen der interessante Effekt einer negativen magnetischen Widerstandsänderung $\Delta \rho/\rho$. Bei $4,2^\circ \text{K}$ durchläuft $\Delta \rho/\rho$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld im negativen Gebiet ein Minimum, um bei höheren Feldern doch positiv zu werden. Diese Messungen wurden bis zu sehr hohen Feldern von über 100 kG begonnen. Messungen der Nernst-Ettinghausen-Effekte sollten über den Streumechanismus der Ladungsträger Auskunft geben. Der Verlauf der Thermokraft unterhalb Zimmertemperatur läßt sich für Polykristalle und bei höherer Ladungsträgerkonzentration auch für Einkristalle durch die Schottky-Pissarenko-Formel erfassen; aus ihr läßt sich auch die effektive Masse zu $m^* \approx 0,42 \cdot m_0$ berechnen. Bei undotierten Einkristallen tritt jedoch infolge höherer Wärmeleitfähigkeit zusätzlich für die Thermokraft der Phonon-drag-Effekt in Erscheinung, der bisher nicht beim ZnSb beobachtet wurde. Messungen oberhalb Zimmertemperatur zeigen, daß hier die Eigenschaften instabil werden können. Aus den Eigenleitungsgeraden der elektrischen Leitfähigkeit ergeben sich für die verbotene Zone

ΔE -Werte zwischen 0,52 und 0,60. Schließlich wurden Wärmeleitungsmessungen an einkristallinem und polykristallinem, dotiertem und undotiertem Material durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit verschiedenen Theorien verglichen. Bemerkenswert ist die starke Erhöhung der Wärmeleitung in den Einkristallen und der nicht erwartete Anstieg der Wärmeleitung mit der Temperatur im oberen vermessenen Temperaturbereich. Es werden erste Ergebnisse von Vergleichsmessungen der Wärmeleitfähigkeiten nach anderen Methoden, speziell auch nach der Ängström-Methode mittels Temperaturwellen, mitgeteilt.

Summary: Several investigations concerning the II-V-compounds ZnSb and CdSb and their mixed crystals were already made in this laboratory. First interest in these compounds was directed on their thermoelectric properties, but some other physical interesting features were found too. Especially the results of the last years are given here. At the beginning the difficulties in preparing the specimens in polycrystalline and in single crystalline form are discussed. Then results of the thermoelectric power α and the electrical conductivity σ at room temperature are given. Single crystals made by zone melting show a considerably higher mobility of about $580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, in this way the thermoelectric important product $\alpha^2 \cdot \sigma$ is increased too. Some space is spent to doping experiments, here especially the problem of inversion from p- to n-type is regarded. Pure CdSb is made n-type by doping with elements of the third group of the periodic table, in pure ZnSb these elements cause only a lower hole concentration. With CdSb rich compounds of the composition $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$ inversion is possible, but there is after initial inversion to n-type a change to p-type in the solid state at room temperature. Further interesting phenomena are reply of inversion by annealing, acceleration of the change from n- to p-type by cooling, delay of this change by a temperature gradient along the specimen. Reducing these instabilities in single crystal as against polycrystal material seems to indicate the role of grain boundaries. A possible interpretation by diffusion processes of doping atoms is given for these phenomena. Furthermore results are communicated about various electric transport properties in the range of liquid helium temperatures till about 500°C . At low temperatures the electric conductivity and the Hall coefficient show the typical properties of impurity band conduction. Moreover at the lowest temperatures the magnetoresistance $\Delta\rho/\rho$ becomes negative; at a fixed temperature (4.2°K) $\Delta\rho/\rho$ as a function of the magnetic field goes through a minimum in the negative region and gets positive at higher magnetic fields. These investigations have been begun up to very high magnetic fields of about 100 kG. Determinations of the Nernst-Ettinghausen-coefficients should give information about the scattering mechanism of the carriers. The behaviour of the thermoelectric power below room temperature for polycrystals can be described by the Schottky-Pissarenko-equation, the same can be said for single crystals of higher carrier concentration. Calculation of the effective mass by this equation gives $m^ = 0.42 m_0$. Undoped single crystals show the so called phonon drag effect for the thermoelectric power at low temperatures. Above room temperature the properties are unstable. The forbidden gap ΔE calculated from temperature dependence of the electrical conductivity in the intrinsic region has values between 0.52 and 0.60 eV. Finally measurements of the thermal conductivity of single and polycrystalline, doped and undoped material were made. The results are compared with the theory. There is a notable higher thermal conductivity of single crystals and a not expected increase of the thermal conductivity with temperature above room temperature. First results of comparison measuring of the thermal conductivity by other methods are given.*

1. Einleitung

Neben anderen II-V-Verbindungen, wie Cd_3As_2 und Cd_4Sb_3 , wurden im hiesigen Institut in den letzten Jahren besonders Zinkantimonid ZnSb und seine Mischkristalle mit Kadmiantimonid CdSb in einer Reihe von Arbeiten untersucht. Die vorliegenden Einzeluntersuchungen gestatten nun hier eine

zusammenfassende Darstellung der am ZnSb bzw. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$ gefundenen Ergebnisse. ZnSb gehört zu den ältesten bekannten Thermoelektrika seit den bahnbrechenden Arbeiten von *Seebeck*, und es gehörte in seiner thermoelektrischen Reihe zu den Materialien mit der größten positiven Thermokraft [1]. *Justi* und *Lautz* [2] konnten 1952 den Halbleitercharakter der intermetallischen Verbindung CdSb nachweisen und damit z. B. die verhältnismäßig hohe Thermokraft erklären. ZnSb bzw. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$ hat noch heute einiges Interesse für thermoelektrische Anwendungen als p-Typ-Material in einem bestimmten Temperaturbereich, wie es in Abb. 1 dargestellt ist. Schon *Joffé* [1] berichtet, daß bei ZnSb das Ladungsträgervorzeichen immer gleich bleibt, gleichgültig welche Fremdstoffen eingebaut werden. Im Gegensatz zum

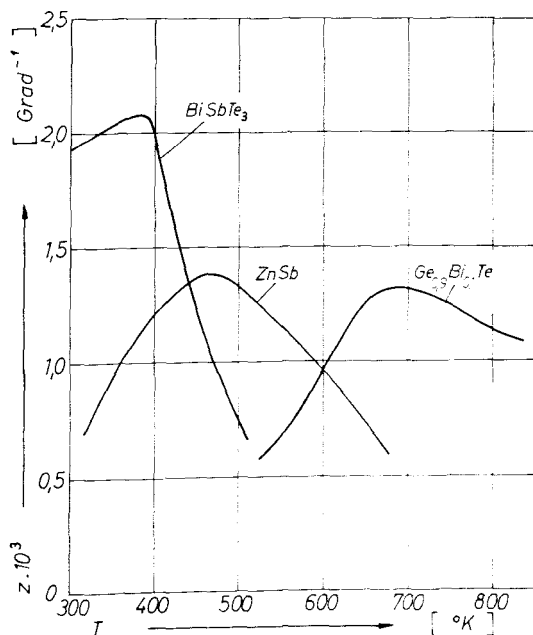


Abb. 1

Thermoelektrische Effektivität z für p-Typ-Materialien $z = \frac{1}{\sigma} \frac{\alpha}{T}$ mit der Thermokraft α , der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit κ (nach R. R. Heikes und R. W. Ure Jr. [3])

CdSb ist es beim ZnSb leider bis heute noch nicht gelungen, es in den für thermoelektrische Anwendungen ebenso wichtigen n-Typ zu invertieren. Die Frage nach dem Grund dieses Tatbestandes führt uns gleich zu dem auch rein wissenschaftlichen Interesse an diesen Verbindungen. Dabei konnten wir nun schon gewisse Erfolge bei der Invertierung von $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$ -Mischkristallen erzielen: hier tauchen dann aber weiterhin gleich eine Reihe eigenartiger n-p-Rückwandlungserscheinungen auf. Auch bei tiefen Temperaturen zeigen sich einige interessante Eigenschaften bei verschiedenen Transportgrößen. Im Gegensatz zu den bekannteren III-V-Verbindungen, die überwiegend im kubischen Zinkblendegitter vorliegen, kristallisieren die II-V-Verbindungen in komplizierten Gittern, so z. B. Cd_3P_2 , CdP_2 , Cd_3As_2 , CdAs_2 , Cd_4Sb_3 , Zn_3P_2 .

ZnP_2 und Zn_3As_2 tetragonal, Cd_3Sb_2 monoklin und ZnAs_2 sowie die hier interessierenden Verbindungen ZnSb und CdSb orthorhombisch.

2. Herstellung von ZnSb bzw. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$

2.1. Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterial für die Probenherstellung dienten Metalle mit Reinheiten von 99,99 % bis 99,9999 %: der Reinheitsgrad wird bei den jeweiligen Ergebnissen angegeben. Das Zink wurde in bekannter Weise im Quarzrohr aufgeschmolzen und, indem es durch eine Kapillare lief, von Oxyden gereinigt. Das Kadmium wurde nur im Hochvakuum aufgeschmolzen, das Antimon keiner besonderen Vorbehandlung unterzogen.

2.2. Herstellung polykristalliner Proben

Die Herstellung von ZnSb bereitete zunächst einige Schwierigkeiten [4, 5]. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisieren leicht die im Maximum der Liquiduskurve des Systems Zn-Sb (Abb. 2) liegenden Verbindungen Zn_3Sb_2

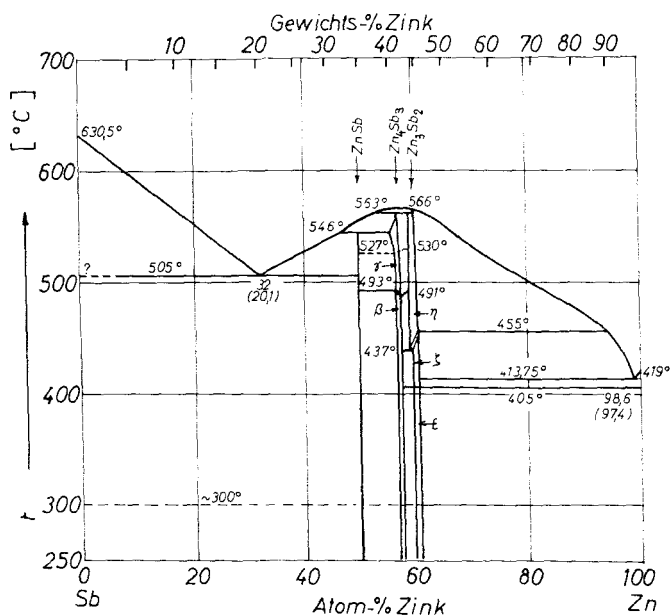
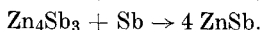
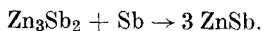


Abb. 2. Zustandsdiagramm des Systems Zn-Sb nach Takei [6]

und Zn_3Sb_2 neben überschüssigem Sb aus. Durch Impfen der Schmelze mit ZnSb -Kristallen erhält man ZnSb [7]. Ebenso bekommt man durch Tempern

der Proben ZnSb. Dabei laufen wahrscheinlich folgende peritektische Reaktionen ab [8]:



Einige Mühe wurde auf die Ermittlung der günstigsten Temperaturniveau verwandt [4, 5]. Messungen des elektrischen Widerstands der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur zeigten Knicke in den Kurven in der Gegend von 500 °C (vgl. Zustandsdiagramm Zn-Sb), und zwar für reines ZnSb bei 505 °C, für Mischkristalle mit CdSb bei etwas tieferen Temperaturen, so z. B. für $\text{Zn}_{0,94}\text{Cd}_{0,06}\text{Sb}$ bei 482 °C und für $\text{Zn}_{0,88}\text{Cd}_{0,12}\text{Sb}$ bei 463 °C. Reproduzierbare Eigenschaften erhält man bei Temperung wenig unterhalb dieser Temperaturen.

Die Herstellung der Proben erfolgte hier im einzelnen folgendermaßen: Die Elemente wurden stöchiometrisch eingewogen und in evakuierten Quarzampullen in einem Ofen bei etwa 700 °C vier Stunden lang geschmolzen. Dabei wurde die Ampulle alle 15 Minuten aus dem Ofen genommen und die Schmelze kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Schmelzen wurden die Proben außerhalb des Ofens auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschließend getempert. Die Temperung erfolgte für ZnSb z. B. bei 490 bis 500 °C, für die Zn-reichen Legierungen mit CdSb entsprechend den obigen Angaben bei etwas tieferen Temperaturen. Proben der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$ wurden 3 Tage bei 400 oder 320 °C getempert [9].

2.3. Herstellung einkristalliner Proben

Wie bereits erwähnt, entsteht ZnSb aus einer stöchiometrisch eingewogenen Schmelze erst durch peritektische Reaktion. Es erscheint so auch schwierig, aus einer stöchiometrisch eingewogenen Schmelze Einkristalle herzustellen. Durch Anreicherung der Schmelze mit Antimon kann man jedoch die Liquidustemperatur unter die des Peritektikums (546 °C) senken, so daß es möglich wird, bei einer Liquidustemperatur zwischen der peritektischen und der eutektischen (505 °C) ZnSb-Einkristalle zu ziehen. *Mikšovský, Šmirous und Toman* [10] sowie auch *Hrubý, Beránková und Mišková* [11] haben dieses Prinzip beim Ziehen von ZnSb-Einkristallen nach der Methode von *Czochralski* benutzt. Wir haben unsere Kristalle wie *Eisner, Mazelsky und Tiller* [12] hergestellt, die die gleiche Idee beim Zonenschmelzverfahren anwandten. Dabei sind nach Abb. 3 [13] in einer abgeschmolzenen evakuierten Quarzampulle hintereinander ein Keim aus ZnSb, eine Sb-angereicherte Zone (Schmelzzone) aus 40 % Zn und 60 % Sb und eine Legierung aus 50 % Zn und 50 % Sb (stöchiometrische ZnSb-Einwaage) angeordnet. Diese Ampulle wird in einem Ofen (mit Heizleiterband umwickeltes Quarzrohr) auf 450 °C erhitzt, die Sb-angereicherte Zone wird von einem Zonenerhitzer aufgeschmolzen und so vom Keim aus mit einer Ziehgeschwindigkeit von nur 0,28 µ/sec durch die ZnSb-Einwaage hindurchgezogen.

Wir haben auch damit begonnen, einkristalline Mischkristalle von ZnSb mit CdSb durch Zonenschmelzen herzustellen [14]. Dabei hat es sich herausgestellt,

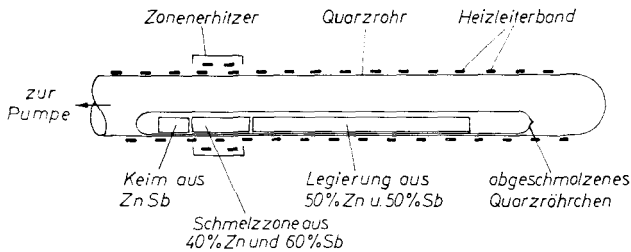


Abb. 3. Anordnung zum Herstellen von ZnSb-Einkristallen durch Zonenschmelzen

daß man z. B. bei der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$ wie beim CdSb ohne Sb-angereicherte Zone arbeiten kann. Im übrigen ist die Anordnung wie beim Zonenschmelzen von ZnSb. Allerdings wird die Quarzampulle mit etwa 300 Torr Argon gefüllt, um das Verdampfen von Cd herabzusetzen.

3. Eigenschaften der Proben bei Zimmertemperatur

3.1. Einiges zur Meßtechnik

Die Proben wurden aus den Quarzrohren herausgenommen und oberflächlich gewöhnlich nicht weiterbehandelt, bis auf die Enden, die plan geschliffen wurden. Die polykristallinen Proben hatten kreisförmigen, die einkristallinen mehr halbkreisförmigen Querschnitt und einen Durchmesser von 5 bis 6 mm. Die für die elektrischen Messungen notwendigen Drahtzuführungen konnten mit gewöhnlichem Lot mit einem LötKolben punktförmig an die Proben gelötet werden. Zum Einlöten der Proben selbst etwa zwischen zwei verschiedenen temperierten Kupferblöcke wurden die Probenenden mit Hilfe eines Ultraschall-Lötgerätes kontaktiert. Für Messungen bei Zimmertemperatur wurden die Proben gewöhnlich nur eingeklemmt, wobei zwischen die Probenenden und die entsprechenden Kupferblöcke jeweils Indiumfolie gelegt wurde. Die Messungen der Thermokraft erfolgten im Vakuum. Die meisten elektrischen Messungen wurden mit einem fünfstufigen Diesselhorstkompensator durchgeführt.

3.2. Polykristalline Proben

Abb. 4 zeigt die Thermokraft α für polykristallines $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x (ausgefüllte Kreise) [4, 5]. Die Proben wurden wie oben beschrieben geschmolzen und getempert; das Ausgangsmaterial hatte eine Reinheit von 99.99 %. Es sind auch Werte für ungetemperte Proben (Kreuze) und für oberhalb der angegebenen Temperaturen getemperte Proben (Kreise) eingetragen. Abb. 5 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit. Aus Hall-Effekt-Messungen ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration von $2\text{--}3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, die Hall-Beweglichkeit hat einen Wert von etwa $160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Die Abb. 6 gibt nochmals die Thermokraft für polykristallines $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$, jedoch über den ganzen Konzentrationsbereich und für noch reineres Ausgangsmaterial (99.9999 %). Die verschieden

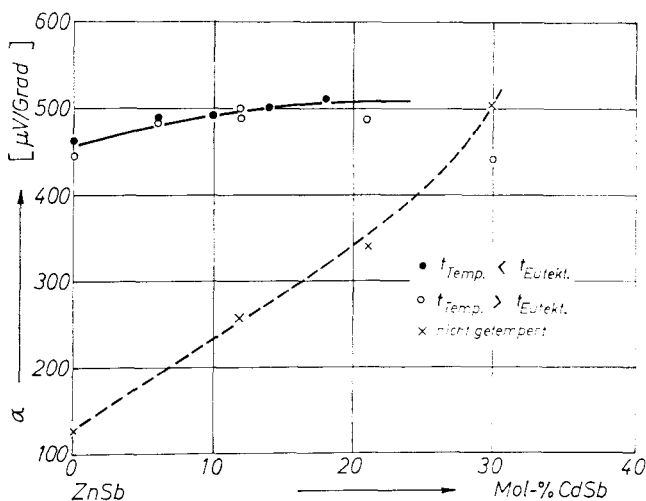


Abb. 4. Thermokraft α für polykristallines $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x (Material I von 99,99 % Reinheit)

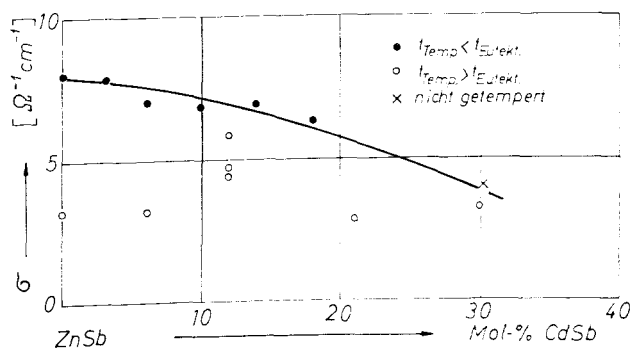


Abb. 5. Elektrische Leitfähigkeit σ für polykristallines $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x

hohen α -Werte bei einer bestimmten Zusammensetzung rühren von verschiedenen Temperaturbedingungen her [9]. Die Thermokraft liegt etwas höher, die Ladungsträgerkonzentration ist geringer.

Für die Thermokraft α gilt bei Nichtentartung und Vorhandensein nur einer Ladungsträgersorte die folgende Schottky-Pissarenko-Formel [1]:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[2 + r + \ln \frac{2 (\pi m^* k T)^{3/2}}{h^3 n} \right] \quad (1)$$

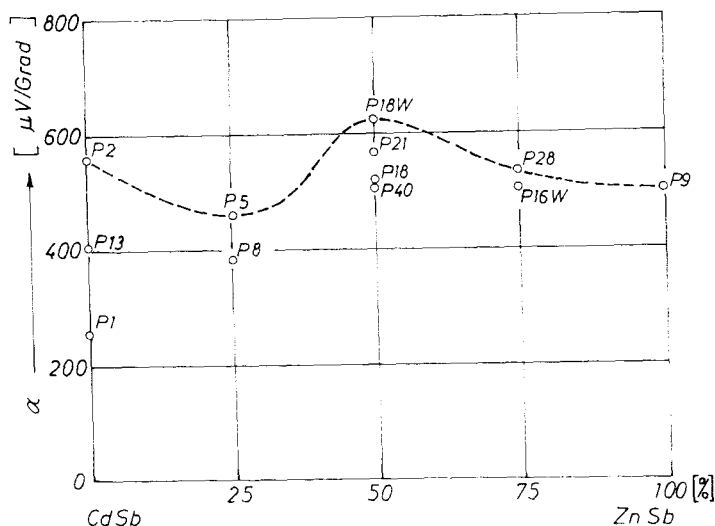


Abb. 6. Thermokraft für polykristallines $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sb}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x (Material IV von 99,999 % Reinheit)

wobei k die Boltzmann-Konstante, e die elektrische Elementarladung, r die durch die Weglängen-Energie-Beziehung $l \sim \epsilon^r$ bestimmte Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum, n die Ladungsträgerkonzentration und m^* die effektive Masse bedeuten. Führt man in diese Gleichung statt der Ladungsträgerkonzentration n über die Beziehung $\sigma = n \cdot e \cdot \mu$ die elektrische Leitfähigkeit σ ein, betrachtet einmal in erster Näherung die übrigen Größen

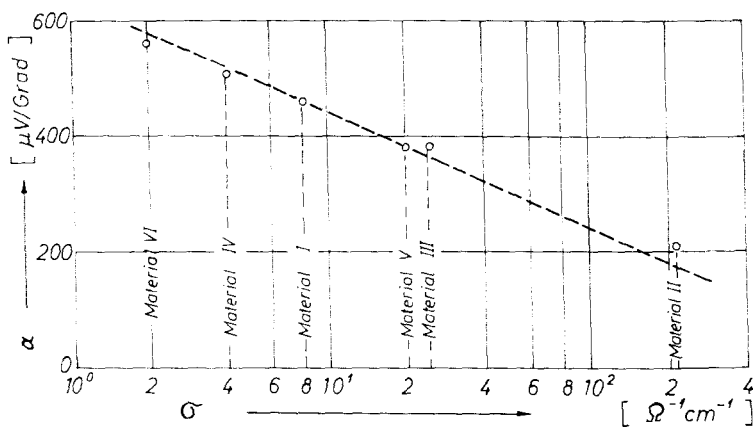


Abb. 7. α -log σ -Diagramm für polykristallines ZnSb aus Materialien verschiedener Reinheit (verschiedene Ladungsträgerkonzentration)

(r , m^* , μ und T) als konstant und zieht die Konstanten in $\alpha_{\sigma=1}$ zusammen, so erhält man die Gleichung

$$\alpha = \alpha_{\sigma=1} - \frac{k}{e} \ln \sigma. \quad (2)$$

Unter diesen Annahmen müßten für einen bestimmten Halbleiter, z. B. ZnSb, bei einer festen Temperatur Proben verschiedener Leitfähigkeit (verschiedener Ladungsträgerkonzentration) in einem α , $\ln \sigma$ -Diagramm auf einer Geraden liegen. Abb. 7 zeigt Werte für ZnSb-Proben aus Materialien verschiedener Reinheit. Ein entsprechendes Bild erhält man, wenn man in einem bestimmten Ausgangsmaterial von ZnSb durch zunehmende Dotierung, z. B. mit Kupfer, eine wachsende Defektelektronenkonzentration erzeugt.

3.3. Einkristalline Proben

Mit der oben beschriebenen Zonenschmelzapparatur wurden zunächst Einkristalle aus den Ausgangsmaterialien V mit der geringeren Reinheit von 99,99 % gezogen. Für alle weiteren Untersuchungen wurden Einkristalle aus den Ausgangsmaterialien VI mit einer Reinheit von 99,9999 % hergestellt. In Abb. 8 sind auch die aus diesen beiden Materialsorten hergestellten polykristallinen Proben als Kreise eingetragen. Diese Punkte liegen auf einer „Schottky-Pissarenko-Geraden“, wie sie für polykristallines Material charakteristisch ist: untere Gerade in Abb. 8. Die Meßergebnisse für Einkristalle

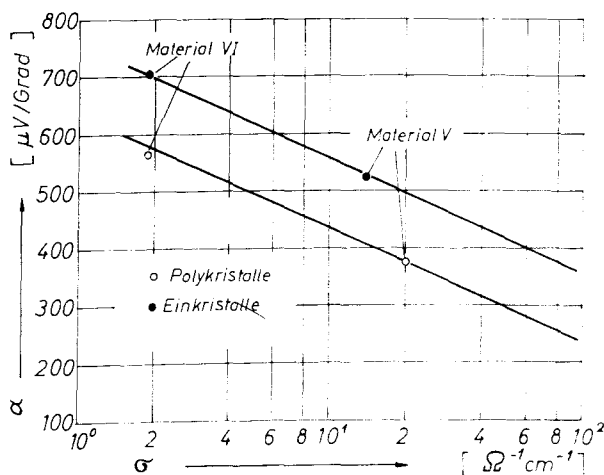


Abb. 8.
Polykristallines und einkristallines ZnSb im α , $\log \sigma$ -Diagramm

sind als ausgefüllte Kreise eingetragen [13]. Die zugehörige Gerade für ZnSb-Einkristalle ist infolge höherer Beweglichkeit der Ladungsträger in Richtung höherer elektrischer Leitfähigkeit verschoben. Oder anders gesehen: Die $\alpha_{\sigma=1}$ -Werte betragen für Polykristalle $635 \mu\text{V Grad}^{-1}$ und für Einkristalle $755 \mu\text{V Grad}^{-1}$. Für die Einkristalle ergibt sich damit eine Erhöhung des für

die thermoelektrische Effektivität $z = \chi^2 \cdot \sigma \cdot \kappa^{-1}$ wichtigen Produkts $\chi^2 \cdot \sigma$. Allerdings ist die Wärmeleitfähigkeit in den Einkristallen auch gestiegen.

Wie sich Hall-Konstante, Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber polykristallinem Material geändert haben, geht aus Tabelle 1 hervor. Bei gleichem Ausgangsmaterial ist die elektrische Leitfähigkeit

Tabelle 1: Ergebnisse für polykristallines und einkristallines ZnSb bei Zimmertemperatur

	Material V		Material VI	
	Polykr.	Einkr.	Polykr.	Einkr.
χ [$\mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$] ..	375	490	559	702
σ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	20,0	19,7	1,79	1,86
R [$\text{cm}^3 \text{A}^{-1} \text{s}^{-1}$] ..	4,76	19,6	83,7	315
$n \cdot 10^{-16}$ [cm^{-3}] ..	132	32	7,52	1,99
μ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$] ..	9,52	384	132	580

keit von poly- und einkristallinem Material etwa gleich geblieben. Jedoch ist die Hall-Konstante bei den Einkristallen um das Vierfache gestiegen, die Ladungsträgerkonzentration also auf ein Viertel gesunken und entsprechend der gleichgebliebenen elektrischen Leitfähigkeit die Beweglichkeit der Defektelektronen wesentlich auf das Vierfache gestiegen.

Untersuchungen der Kristallorientierung ergaben, daß die Ziehrichtung dieser orthorhombischen Kristalle etwa die (100)-Richtung war. Mit dem Zonenschmelzverfahren ist ein Reinigungseffekt verbunden. Das kommt vor allem bei unreineren Ausgangsmaterialien in einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zum Ende des Kristalls hin zum Ausdruck. Entsprechend ändern sich die übrigen Größen.

4. Dotierungsversuche

4.1. Zum Problem der Dotierung bzw. Invertierung

Wie allgemein in der Halbleiterphysik ist auch für die Thermoelektrizität das Problem der Dotierung wichtig, einmal um die Ladungsträgerkonzentration so zu verändern, daß das Produkt $\chi^2 \sigma$ ein Maximum wird (σ wächst mit n ,

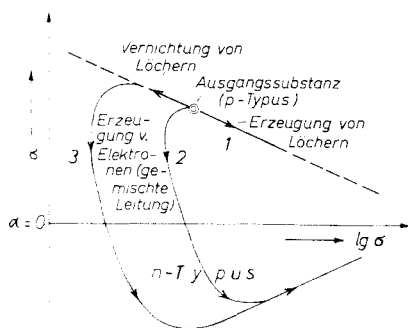


Abb. 9

Schematische Darstellung von Dotierungskurven im $x, \log \sigma$ -Diagramm (Ausgangssubstanz p-leitend, in Pfeilrichtung jeweils wachsende Dotiermenge):

1. Dotierung mit einem zusätzlich Akzeptoren erzeugenden Element (Vergrößerung der Ladungsträgerkonzentration),
2. Dotierung mit einem Donatoren erzeugenden Element bei baldigem Einsetzen von gemischter Leitung,
3. Dotierung mit einem Donatoren erzeugenden Element bei anfänglicher starker Vernichtung der Defektelektronen

α nimmt mit wachsendem n ab), zum andern um das Material zu invertieren, da man für ein Thermoelement einen p- und einen n-leitenden Schenkel braucht [1]. Dotieren wir z. B. eine p-leitende Ausgangssubstanz mit einem Akzeptoren erzeugenden Element, so wird die Defektelektronenkonzentration erhöht: σ wächst, α nimmt ab, wir wandern auf der Schottky-Pissarenko-Geraden in Abb. 9 nach rechts unten (Kurve 1). Werden durch ein Dotierelement Donatoren erzeugt, so erfolgt Invertierung zum n-Typ etwa nach Kurve 2, wenn sofort freie Elektronen erzeugt werden, oder etwa nach Kurve 3, wenn anfangs nur Defektelektronen vernichtet werden (Verminderung der Ladungsträgerkonzentration).

4.2. Dotierungsversuche an Zn-reichen Materialien

Abb. 10 zeigt die Ergebnisse für Dotierungsversuche mit verschiedenen Elementen an der Zn-reichen Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Sb}$ für polykristallines Material bei Zimmertemperatur (Reinheit der Ausgangsmaterialien 99,99 %) [4, 5]. Als günstigste Substanzen zur Erzeugung von Defektelektronen

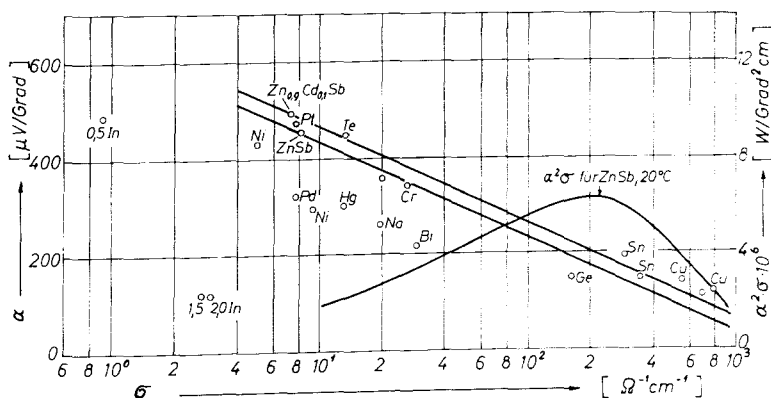


Abb. 10. Ergebnisse für die Dotierung von polykristallinem $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Sb}$ mit verschiedenen Elementen im α , $\log \sigma$ -Diagramm (Zahlen an Meßpunkten geben Zusatz in Gew.-% an)

erweisen sich Cu und Sn. Die meisten anderen Dotierungen drücken die Werte unter die für undotiertes Material geltende Schottky-Pissarenko-Gerade. Keine Dotierung bewirkt Invertierung vom p- zum n-Typ. Nur mit In deutet sich der Beginn einer Invertierungskurve an. Entsprechende Ergebnisse liefert die Dotierung von reinem polykristallinem ZnSb. Dagegen gelingt die Invertierung von CdSb z. B. mit In, einem Element der dritten Gruppe des Periodensystems [15, 16]. Ausgehend von einem polykristallinen Material, das undotiert die Werte $\sigma = 2,7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $\alpha = +401 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$ ergibt, erhielten wir z. B. bei Dotierung mit 0,1 Atom-% In bei 24-stündiger Temperung der Proben bei 200 °C die Werte $\sigma = 5,2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $\alpha = -348 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$.

Abb. 11 zeigt systematische Dotierungsversuche an polykristallinem ZnSb mit verschiedenen Elementen der dritten Gruppe des Periodensystems, nämlich In, Ga und Al (Reinheit der Ausgangsmaterialien 99,99 %) [9, 17]. Das Ergebnis ist für alle Dotierelemente das gleiche: Ausgehend von undotiertem Material erfolgt mit wachsender Dotierung im α , ln σ -Diagramm zunächst ein Anstieg längs einer Schottky-Pissarenko-Geraden, dann ein stärkerer Abfall der Thermokraft. Die nun erwartete Invertierung ins n-Gebiet bleibt jedoch aus, die Kurve verläuft flacher weiter im p-Gebiet. Eine mögliche Erklärung ist die folgende: Bei geringen Dotierungen gehen die dreiwertigen Elemente auf Zn-Plätze und wirken infolge des überschüssigen Valenzelektrons als Donatoren. Die gleiche Wirkung ergibt sich bei Einbau auf Zwischengitterplätzen. Dabei müßten auf Grund der Dotierungskurve in Abb. 11 (vgl. auch Abb. 9)

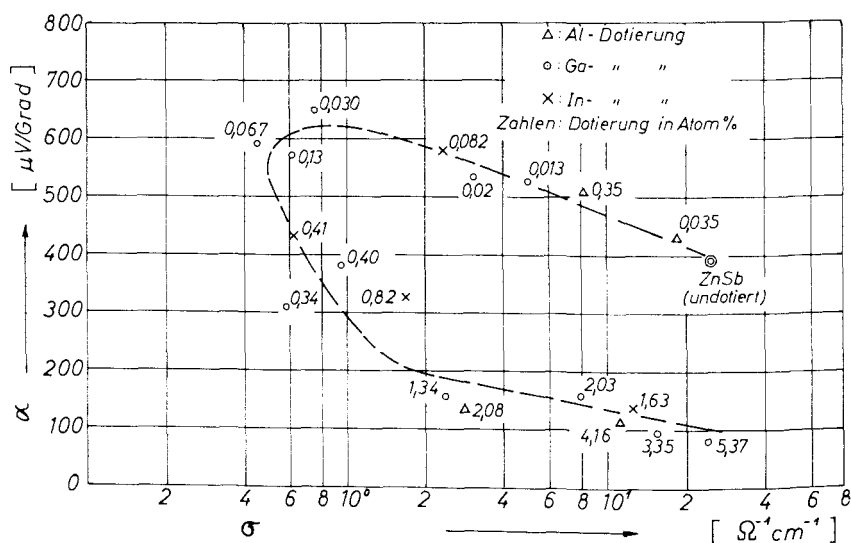


Abb. 11. Dotierungskurve von polykristallinem ZnSb mit den Elementen Al, Ga und In der dritten Gruppe des Periodensystems im α , log σ -Diagramm

zunächst Defektelektronen vernichtet werden. Da jedoch nach dem sich anschließenden Abfall der Thermokraft mit weiter wachsender Dotierung keine Invertierung in den n-Typ erfolgt, sondern die Kurve im p-Gebiet abbiegt und in Richtung wachsender Leitfähigkeit weiterläuft, scheinen die Elemente der dritten Gruppe nun als Akzeptoren zu wirken. Das ist möglich bei Einbau auf Plätze des Sb, das den Dotierelementen in der Elektronenkonfiguration zwar unähnlicher ist, aber auf seinen Plätzen mehr Raum bietet. Es besteht auch die Möglichkeit, daß bei stärkerer Dotierung mehr Korngrenzen auftreten, was auch mit einer Akzeptorwirkung verbunden sein kann. Andererseits können sich dort abgeschiedene Dotieratome auch neutral verhalten.

Wie ist es nun aber möglich, daß das dem ZnSb vollkommen analog aufgebaute CdSb mit Elementen der dritten Gruppe leicht invertiert werden

kann? Abb. 12 zeigt den Abstand der Zn- bzw. Cd-Atome für ZnSb, CdSb und Mischkristalle zwischen beiden Verbindungen. Dieser Abstand wächst vom reinen ZnSb zum reinen CdSb. Danach ist es möglich, daß die Elemente der dritten Gruppe leichter auf Cd-Plätze im CdSb als auf Zn-Plätze im ZnSb eingebaut werden können. Es ist nicht ausgeschlossen, daß ZnSb invertiert werden kann, wenn es gelingt, sehr reine undotierte Proben mit geringer Ladungsträgerkonzentration herzustellen. Die dann bei geringer Dotierung gebildeten Donatoren hätten weniger Defektelektroden zu vernichten, es könnten schneller freie Elektronen erzeugt werden.

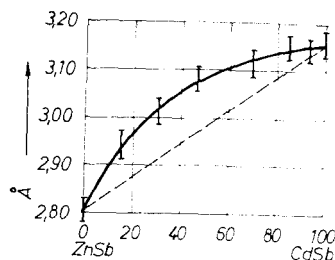


Abb. 12

Der interatomare Abstand zwischen B-Atomen ($B = \text{Zn}$ oder Cd) im System ZnSb-CdSb in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (nach Mikšorsky, Smirnov und Toman [10])

Es wurde daher versucht, ZnSb-Einkristalle zu invertieren, bei denen ohne Dotierung die Ladungsträgerkonzentration auf $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ herabgedrückt werden konnte (Reinheit des Ausgangsmaterials 99,9999 %) [13]. Vier Einkristalle mit einer Dotierung von 0,02 Atom-%, 0,07 Atom-%, 0,1 Atom-% und 1,0 Atom-% Ga wurden gezogen. Durch das Zonenschmelzen steigt die Dotierung wahrscheinlich über die Länge des Kristalls an. Die Teilstücke des ersten Kristalls mit einer Anfangsdotierung von 0,02 Atom-% Ga ergaben die Meßwerte, die in Abb. 13 mit den Nummern 1 bis 4 versehen sind. Die Teilstücke des zweiten Kristalls (0,07 Atom-% Ga) ergaben Meßpunkte, die um den Punkt 5 streuen. Die Meßwerte des dritten Kristalls mit einer Dotierung von 0,1 Atom-% Ga und den Nummern 6 und 7 lagen auf der Schottky-Pissarenko-Geraden. Die Meßpunkte des vierten Kristalls mit 1,0 Atom-% Ga-Dotierung beginnen bei Punkt 8. Die weiteren Meßpunkte streuen stark. Die Numerierung der Meßpunkte erfolgte in Richtung zunehmender Dotierung. Der anfängliche Abfall der Thermokraft läßt wie bei Polykristallen zunächst die Hoffnung auf Invertierung entstehen. Leider läuft die Kurve dann zur Schottky-Pissarenko-Geraden zurück.

4.3. Umwandlungsercheinungen an Mischkristallen

Es erhebt sich nun die Frage: Bis zu welchem Konzentrationsbereich von ZnSb sind Mischkristalle von CdSb mit ZnSb invertierbar? Wir haben daher auch verschiedene polykristalline Mischkristalle $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}$ untersucht (Reinheit der Ausgangsmaterialien 99,999 %). Die Invertierung gelingt auch noch bei der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{Sb}$. Für eine mit 0,1 Atom-% In-dotierte und 24 Stunden lang bei 240°C getemperte Probe ergab sich z. B. $\alpha = -384 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$ und $\sigma = 1,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Undotiert zeigte das Material

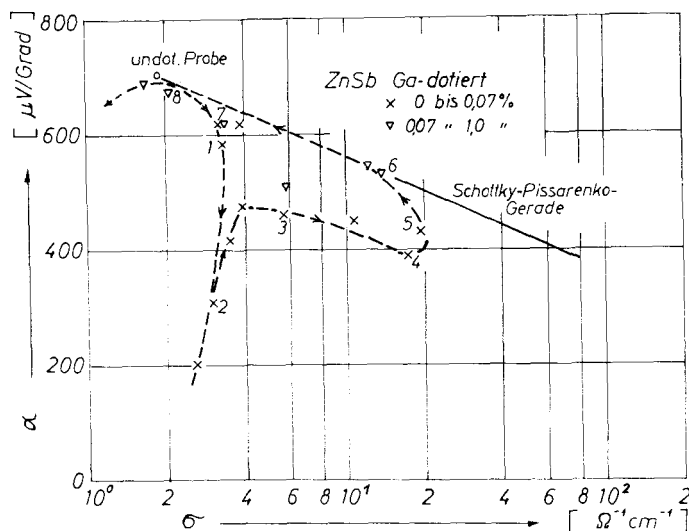


Abb. 13. Mit 0 bis 1 Atom-% Ga dotiertes einkristallines ZnSb im $\alpha, \log \sigma$ -Diagramm (Pfeilrichtung gibt zunehmende Dotierung an)

die Werte $\alpha = +378 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$ und $\sigma = 3,4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Probe zeigte auch keine wesentlichen Alterungserscheinungen.

Die Invertierung gelang zunächst auch noch bei der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$. Ein Material, das undotiert die Werte $\alpha = +502 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$

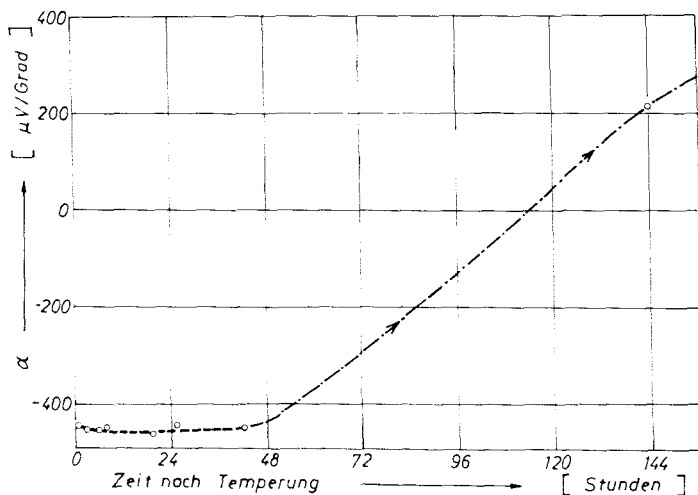


Abb. 14. Verlauf der Rückwandlung einer Probe $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb} \rightarrow 0,1\% \text{In}$, dargestellt durch den Gang der Thermokraft in Abhängigkeit von der Zeit nach der Probenherstellung

und $\sigma = 7,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ hatte, zeigte bei Dotierung mit 0,1 Atom-% In eine Thermokraft von $\alpha = -450 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$. Eine Kontrollmessung nach einigen Wochen ergab jedoch nicht nur einen anderen, sondern sogar einen positiven Wert $\alpha = +620 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$. Es war also eine Rückwandlung vom n- zum p-Typ im festen Zustand bei Zimmertemperatur erfolgt. Abb. 14 gibt für eine solche Probe einen Eindruck über den zeitlichen Verlauf der Thermokraft α [9]. Bei dieser Rückwandlung vom n- zum p-Typ müßten also nach der oben gegebenen Darstellung die In-Atome z. B. von Zn- bzw. Cd-Plätzen oder von Zwischengitterplätzen auf Sb-Plätze oder an Korngrenzen wandern.

Bei hohen Temperaturen, also während der Temperung, haben die Fremdatome infolge der Gitterdehnung auch auf Zn- bzw. Cd-Plätzen oder auf Zwischengitterplätzen genügend Platz. Nach der Abkühlung werden sie hier allmählich verdrängt. In dieses gleiche Bild paßt der Tatbestand, daß man in schon p-leitend gewordenen Proben den n-Zustand durch Tempern bei höherer Temperatur wiederherstellen kann.

Die Rückwandlung vom n- in den p-Typ wurde noch wesentlich beschleunigt, ja ging gegenüber der gewöhnlichen Rückwandlung sogar sprunghaft vor sich, wenn man die Probe nicht bei Zimmertemperatur hielt, sondern auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abkühlte. Abb. 15 zeigt eine solche Umwandlung [18]. Auch dieser Vorgang läßt sich durch die oben benutzte Vorstellung erklären. Durch die Abkühlung auf Stickstofftemperaturen wird das Gitter derartig kontrahiert, daß die Dotieratome in kürzester Zeit von ihren zu engen Donatorplätzen verdrängt werden.

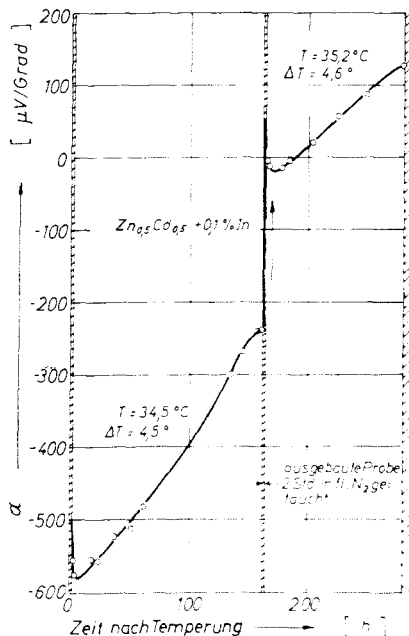


Abb. 15

Stark beschleunigte Rückwandlung einer Probe $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Sb} + 0,1\% \text{ In}$ durch Abkühlung auf 77°K

Zur weiteren Untersuchung dieses Problems und zur Beantwortung der Frage, wie weit bei den bisher betrachteten polykristallinen Mischkristallen etwa auch Korngrenzen eine Rolle spielen, haben wir nun auch die Herstellung von einkristallinen Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$ studiert und diese Kristalle mit In dotiert [14]. Dabei ergab sich folgendes Ergebnis: für eine zonengeschmolzene Probe aus dem gleichen Ausgangsmaterial (99,999 % Reinheit) und mit derselben Dotierung von 0,1 % In betrug die Thermokraft $-420 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$, die elektrische Leitfähigkeit $60 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, nach etwa elf Monaten zeigte die Probe etwa die Werte $-615 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$ und $1,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Für eine mit 0,02 % In dotierte Probe, für die nach der Herstellung die Werte $\alpha = -500 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$ und $\sigma = 14,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ galten, war nach neun Monaten noch $\alpha = -585 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$ und $\sigma = 4,8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Umwandlungserscheinungen sind hier also vor allem in bezug auf die Thermokraft wesentlich geringer als bei den polykristallinen Proben.

Danach scheinen Korngrenzen eine entscheidende Rolle zu spielen. Es ist möglich, daß die Dotierelemente in den kleinen Kristalliten der Polykristalle leicht von den Donatorplätzen an die Kristallitgrenzen verdrängt oder ausgeschieden werden können und hier dann als Akzeptoren wirken oder sich neutral verhalten. In den Einkristallen oder Kristallen mit zumindest viel größeren Kristalliten kann dann eine Ausscheidung der Dotierelemente an die Kristallitgrenzen nicht so leicht erfolgen. Damit wäre zu erklären, daß in einkristallinerem Material die n-Leitung so lange erhalten bleibt. Schon Versuche mit polykristallinen Proben aus reineren Ausgangsmaterialien (99,9999 %) haben das Ergebnis geliefert, daß zwar auch eine Umwandlung in Richtung zum p-Typ hin erfolgt, aber mit kleinerer Geschwindigkeit. So zeigte eine Probe eine Umwandlungskurve, die ausgehend von einem Wert $\alpha = -400 \mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$ erst nach etwa 5 Monaten $\alpha = 0$ erreichte [18].

Bei diesen Rückwandlungserscheinungen wurde noch ein weiterer Effekt beobachtet. Legt man nicht dauernd den zur Messung von α notwendigen Temperaturgradienten an die Probe, sondern baut etwa die Probe zwischen durch aus der Meßapparatur aus, so erfolgt eine wesentlich schnellere Rückwandlung in den p-Typ, wie es in Abb. 16 dargestellt ist [9]. Durch den dann wieder angelegten Temperaturgradienten wird die Rückwandlung nicht nur verzögert, sondern die Thermokraft wird zunächst sogar zu negativen Werten hin gedrückt: schließlich ergibt sich jedoch wieder die Tendenz zur Rückwandlung zum p-Typ. Man könnte für diesen Effekt, der also die Rückwandlung verzögert, die etwas über Zimmertemperatur liegende Meßtemperatur, wie sie sich bei Anlegen eines Temperaturgradienten eben ergibt, verantwortlich machen: denn durch Tempern bei höherer Temperatur kann ja auch der n-Leitungszustand wiederhergestellt werden. Diese geringe Erwärmung durch den Temperaturgradienten wird hier sicher mit eine Rolle spielen. Abb. 17 zeigt allerdings eine entsprechende Messung, bei der die Temperaturen nun so eingestellt wurden, daß während des Anlegens eines Temperaturgradienten ΔT die Probe keine erhöhte Temperatur annahm gegenüber den Perioden $\Delta T = 0$, wie aus der Angabe der jeweiligen mittleren Proben temperatur hervorgeht [18]. Es ist weiterhin bei diesem Beispiel der Abb. 17 darauf hinzuweisen, daß hier der Temperaturgradient mit $\Delta T = 0,3 \text{ }^\circ\text{K}$ sogar ziemlich

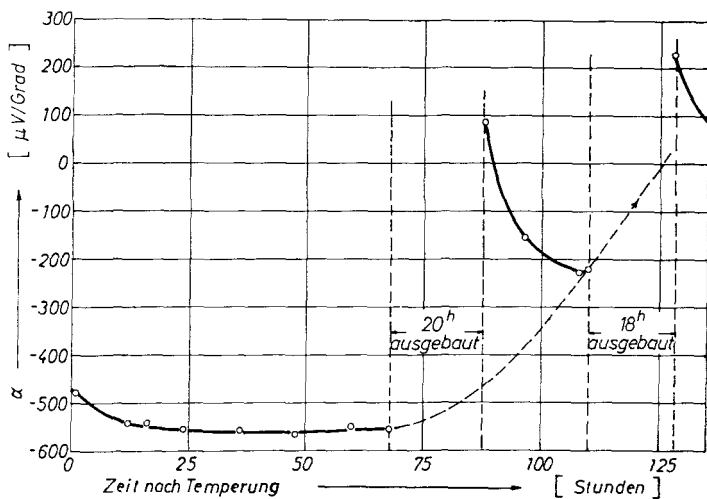


Abb. 16. Verzögerte Rückwandlung einer Probe $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb} + 0,1\%$ In bei Anlegen eines Temperaturgradienten

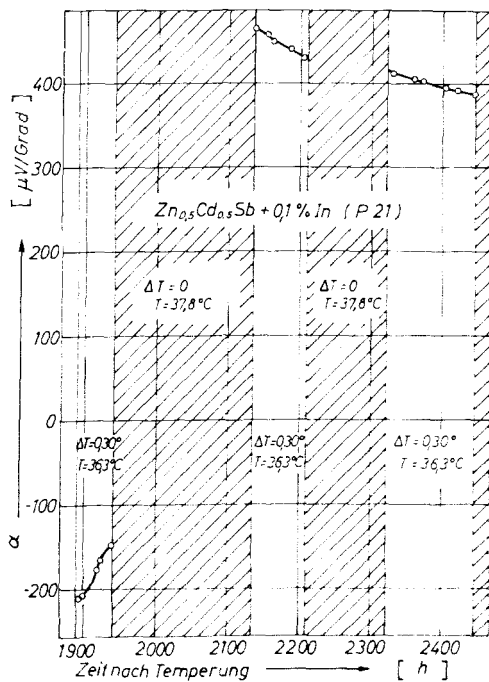


Abb. 17

Verzögerte Rückwandlung einer Probe $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb} + 0,1\%$ In bei Anlegen eines Temperaturgradienten unter Ausschaltung einer erhöhten Meßtemperatur

klein ist. In Abb. 16 betrug er etwa 10°K . Es konnte bisher keine eindeutige Abhängigkeit von der Größe des Temperaturgradienten gefunden werden. Nach den vorliegenden Messungen müßte aber der Temperaturgradient eine Diffusion der Dotieratome von Akzeptorplätzen oder neutralen Plätzen auf Donatorplätze begünstigen (etwa von den Korngrenzen auf Donatorplätze in den Kristalliten). Weitere Versuche, inwieweit der mit ΔT verbundene Phononenstrom oder das entstehende thermoelektrische Feld hier eine Rolle spielen, müßten durchgeführt werden. Orientierende Versuche mit Anlegen eines größeren äußeren elektrischen Feldes zeigten allerdings bisher keinen Einfluß des Feldes. Durch Benutzung verschiedener Kontaktmaterialien an den Enden der Proben wurde auch der Einfluß einer Diffusion bestimmter Elemente von außen in die Probe auszuschließen versucht.

Für die Zn-reichere Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb}$ ergaben sich bei Dotierung mit Elementen der dritten Gruppe ähnliche Ergebnisse, wie sie eben für die Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$ berichtet wurden. Bei der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Sb}$ gelingt auch die anfängliche Invertierung nicht mehr; es gelingt nur noch die Herabsetzung der Defektelektronenkonzentration, wie schon oben in Kap. 4.2 berichtet wurde.

5. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportgrößen

5.1. Elektrische Transportgrößen bei tiefen Temperaturen

Für die Einstellung von Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und Temperaturen des flüssigen Heliums wurden verschiedene Metallkryostaten gebaut [17, 19]. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen aus $\text{Au} + 2,1\% \text{Co}$ gegen Cu oder bei den tiefsten Temperaturen auch mit Kohlewiderstandsthermometern. Für die elektrischen Messungen diente ein Diesselhorst-Kompensator.

5.1.1. Elektrische Leitfähigkeit und Hall-Effekt

In Abb. 18 ist für eine polykristalline ZnSb-Probe die elektrische Leitfähigkeit σ und der Hall-Koeffizient R dargestellt [17, 20]. Die Probe zeigt mit einer

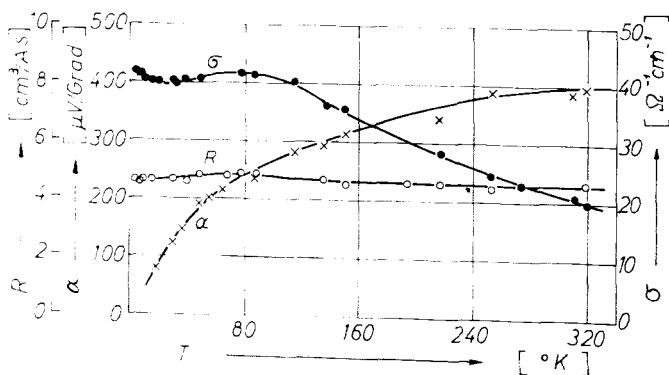


Abb. 18. Elektrische Leitfähigkeit σ , Hall-Koeffizient R und Thermokraft α für eine polykristalline ZnSb-Probe bei tiefen Temperaturen

Ladungsträgerkonzentration von $1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ einen fast konstanten Hall-Koeffizienten im Bereich von $4,2^\circ \text{K}$ bis Zimmertemperatur. Das weist auf einen Störbandleitungsmechanismus hin [21, 22, 23], bei dem sich Störband und Leitungsband überlappen. Bei polykristallinen Proben mit geringerer Ladungsträgerkonzentration, wie sie etwa auch durch geringe Ga-Dotierung erhalten wurden, zeigten sich die Charakteristika der Störbandleitung, wie z. B. ein Maximum in der Hall-Koeffizienten-Temperatur-Kurve, schon deutlicher. Abb. 19 zeigt für die gleiche Probe die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit im doppeltlogarithmischen Diagramm. Die theoretische Steigung für Streuung an thermischen Gitterschwingungen ist ebenfalls eingetragen. In Abb. 20 ist schließlich die magnetische Widerstandsänderung $\Delta \rho / \rho$ dargestellt. Bei den tiefsten Temperaturen wechselt sie ihr Vorzeichen und wird stark negativ. Ein derartiges Verhalten hat man auch bei einigen anderen halbleitenden Stoffen gefunden. Man versuchte es z. T. mit dem Störbandleitungsmechanismus in Verbindung zu bringen, z. T. erwiesen sich diese Effekte auch als durch verschiedene Oberflächenbehandlung und Korngrenzen verursacht [24, 25, 26, 27].

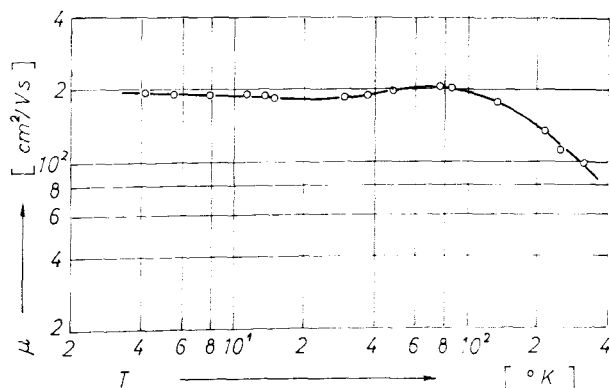


Abb. 19. Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ für eine polykristalline ZnSb-Probe

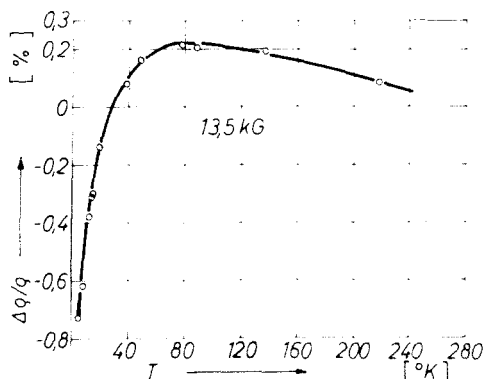


Abb. 20

Temperaturabhängigkeit der transversalen magnetischen Widerstandsänderung für eine polykristalline ZnSb-Probe

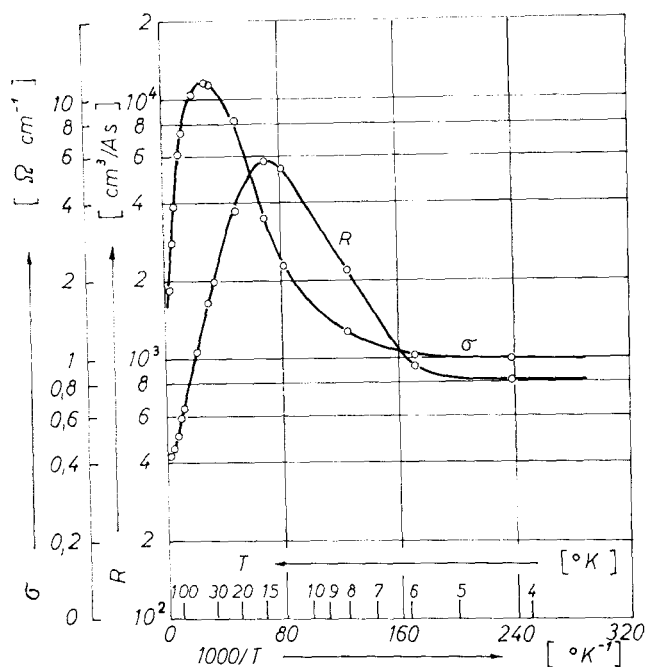


Abb. 21. Elektrische Leitfähigkeit σ und Hall-Koeffizient R für einen ZnSb-Einkristall bei tiefen Temperaturen

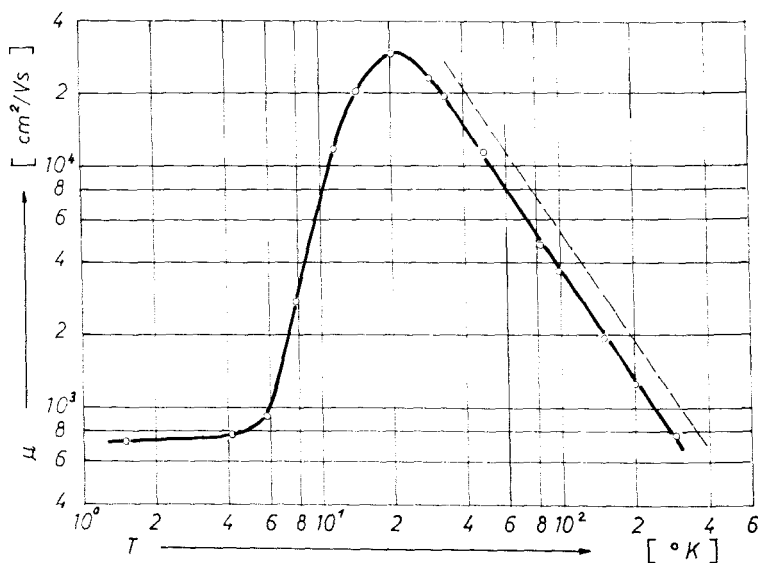


Abb. 22. Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit für einen ZnSb-Einkristall

Wir haben daher auch einkristallines ZnSb bei tiefen Temperaturen untersucht (Reinheit der Ausgangsmaterialien 99,9999 %). Abb. 21 zeigt die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Hall-Koeffizienten für einen ZnSb-Einkristall [13]. Die Kurven sind charakteristisch für die sogenannte Störbandleitung, wo hier also neben Leitung im Valenzband auch Leitung in einem Akzeptorstörband erfolgt. Diesen Zweibändermechanismus haben wohl zuerst *Hung* und *Gliessmann* [21] am Germanium näher beschrieben. In Einkristallen erhalten wir nun infolge der geringeren Ladungsträgerkonzentration ein ausgeprägtes Maximum für den Hall-Effekt bei etwa 14 °K, zum andern sind Korngrenzeneffekte weitgehend ausgeschaltet. In Abb. 22 ist die Temperaturabhängigkeit der Hallbeweglichkeit $\mu = R \cdot \sigma$ im doppeltlogarithmischen Diagramm aufgetragen. Im Gebiet von Zimmertemperatur bis zu etwa 40 °K ergibt sich eine Steigung von -1.5 , was nach der Beziehung $\mu = a \cdot T^{r-3/2}$ mit $r = 0$ für starke Streuung an thermischen Gitterschwingungen spricht. Nach dem Maximum der Beweglichkeit von etwa $25\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei etwa 20 °K fällt die Beweglichkeit zu tieferen Temperaturen hin mit der Steigung 4 ab. Dieser steile Abfall ist nicht so einfach erklärbar, wird aber mit dem Störbandmechanismus in Zusammenhang stehen. Die Schottky-Pissarenko-Formel für die Thermokraft χ liefert für Zimmertemperatur mit $r = 0$ eine effektive Masse von $m^* = 0.42 \cdot m_0$. Die magnetische Widerstandsänderung $\Delta \rho / \rho$ im Transversalfeld für den gleichen Einkristall nimmt nach Abb. 23 zu tiefen Temperaturen hin zunächst zu und fällt von 20 °K abwärts dann stark ab, um bei etwa 3 °K negativ zu werden. Der Nulldurchgang erfolgt hier aber bei wesentlich tieferer Temperatur als beim obigen Polykristall größerer Ladungsträgerkonzentration.

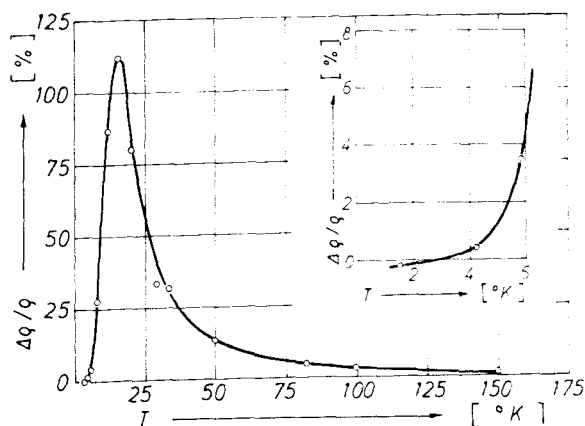


Abb. 23. Magnetische Widerstandsänderung im Transversalfeld für einen ZnSb-Einkristall in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Abb. 24 und 25 zeigen für einen Cu-dotierten ZnSb-Einkristall die elektrische Leitfähigkeit, den Hall-Koeffizienten und die Hall-Beweglichkeit und die magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ladungsträgerkonzentration ist infolge der Cu-Dotierung angewachsen und

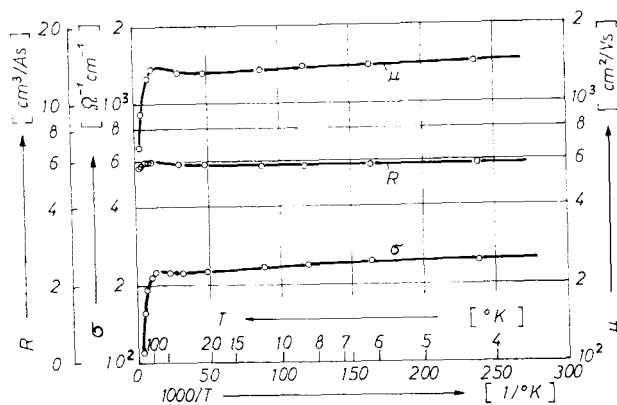


Abb. 24. Elektrische Leitfähigkeit σ , Hall-Koeffizient R und Hall-Beweglichkeit μ für einen Cu-dotierten Einkristall bei tiefen Temperaturen

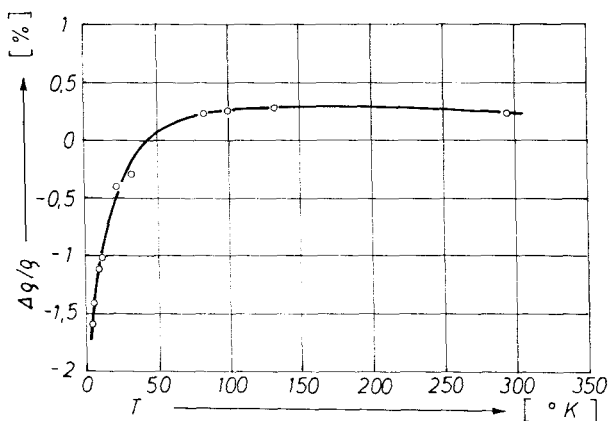


Abb. 25. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung im Transversalfeld für einen Cu-dotierten ZnSb-Einkristall

liegt in der Größenordnung derjenigen des obigen Polykristalls. Die Meßergebnisse sind ähnlich wie bei diesem, z. B. konstanter Hall-Koeffizient (Überlappung von Valenz- und Störband), Vorzeichenwechsel von $\Delta q/q$ schon bei höherer Temperatur als beim undotierten Einkristall.

Da Oberflächeneffekte leicht die Störbandleitung und speziell die magnetische Widerstandsänderung beeinflussen können, wurden Proben mit und ohne vorheriger Oberflächenbehandlung (Schleifen und Ätzen) untersucht. Bisher wurde noch kein Einfluß festgestellt. Diese Versuche werden aber nun systematisch fortgesetzt. Weiterhin soll demnächst stärker die Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung vor allem bis zu sehr hohen Feldstärken von etwa 100 kG und darüber untersucht werden. Die ersten

Meßergebnisse an einer polykristallinen ZnSb-Probe zeigt Abb. 26. Dazu wurde eine Apparatur zur Erzeugung von Magnetfeldern bis über 100 kG durch kurzzeitige Kondensatorentladung verwandt, die von Auch zur Messung der magnetischen Widerstandsänderung von Alkalimetallen entwickelt wurde [28]. Es zeigt sich, daß die magnetische Widerstandsänderung bei 4,2 °K — allerdings hier im Longitudinalfeld gemessen — mit wachsendem Feld im negativen Gebiet ein Minimum durchläuft und dann schließlich bei hohen Feldern positiv wird.

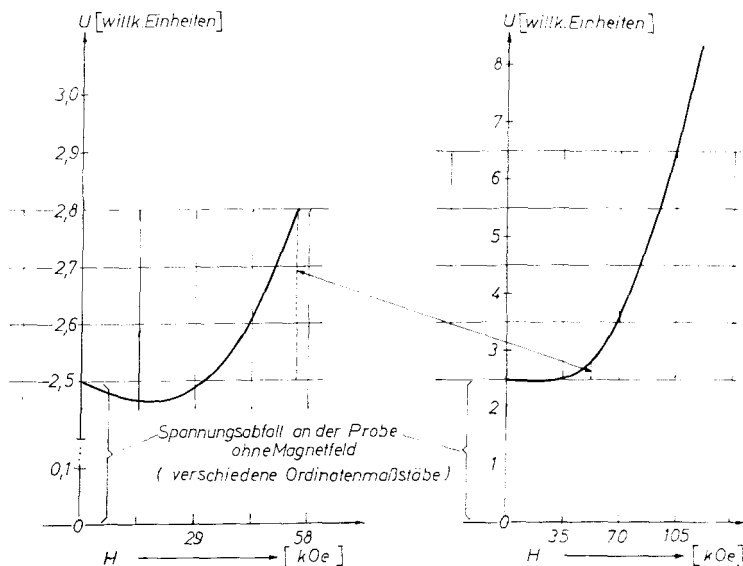


Abb. 26. Magnetische Widerstandsänderung eines ZnSb-Polykristalls im Longitudinalfeld bis zu sehr hohen magnetischen Feldstärken bei 4,2 °K. Aufgetragen ist in Abhängigkeit vom wachsenden Magnetfeld H der Spannungsabfall an der Probe, wie er auf dem Oszilloskopschirm aufgezeichnet wurde, wobei die Horizontalauslenkung ein Maß für die Magnetfeldstärke war

5.1.1. Thermokraft und Nernst-Ettingshausen-Effekte

Die Thermokraft für eine polykristalline Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ist bereits in Abb. 18 wiedergegeben. Bei bekannter Ladungsträgerkonzentration und effektiver Masse sowie bekanntem Streumechanismus (z. B. $r = 0$ für Streuung an thermischen Gitterschwingungen, $r = 2$ für Streuung an ionisierten Störstellen) kann χ im wesentlichen durch die oben angegebene Schottky-Pissarenko-Formel bzw. durch die allgemeinere Gleichung

$$\chi = \frac{k}{e} \left[\frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r-1}(\eta^*)}{F_r(\eta^*)} - \eta^* \right] \quad (3)$$

mit dem Fermi-Integral $F_r(\eta^*) = \int_0^\infty \frac{x^r dx}{e^{x-\eta^*} + 1}$ und dem reduzierten Fermi-

Niveau $\eta^* = \frac{\eta}{kT}$ erfaßt werden.

Die genaue Bestimmung von r bereitet einige Schwierigkeiten. Oft versucht man seinen Wert aus einer Darstellung von $\mu(T)$ in einem doppeltlogarithmischen Diagramm abzulesen, wie es beispielsweise auch oben für den Einkristall geschehen ist. Es gilt $\mu = a T^{r-3/2}$ für $r = 0$ und $\mu = b T^{r-1/2}$ für $r = 2$ usw. Es ist jedoch schwierig, Zwischenwerte zu interpolieren. Man hoffte nun, hier verhältnismäßig einfach über die Messung thermomagnetischer Effekte weiterzukommen. Das Vorzeichen des transversalen und des longitudinalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten Q^\perp und Q'' wird durch den Streumechanismus (die Größe von r) mitbestimmt. Denn es gilt z. B. im Fall der Störstellenleitung bei Nichtentartung in schwachen Magnetfeldern [29]:

$$Q^\perp = \frac{k}{e} \frac{1-2r}{2} a_r \mu,$$

$$Q'' = \frac{k}{e} \frac{1-2r}{2} A_r a_r \mu^2,$$

wobei Q^\perp und Q'' durch folgende Gleichungen für die entsprechenden elektrischen Felder definiert sind:

$$E_y = Q^\perp \cdot B_z \operatorname{grad}_x T,$$

$$E_x = Q'' \cdot B_z \operatorname{grad}_x T.$$

Dabei bedeuten A_r und a_r positive Koeffizienten von der Größenordnung 1 und B_z die magnetische Induktion.

Abb. 27 zeigt den transversalen und den longitudinalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur [17, 20]. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte über die obigen Gleichungen bzw. bei den tieferen

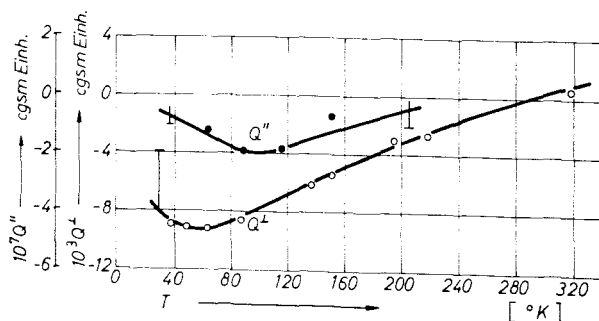


Abb. 27

Transversaler und longitudinaler Nernst-Ettingshausen-Koeffizient Q^\perp und Q'' für eine polykristalline ZnSb-Probe bei tiefen Temperaturen

Temperaturen infolge stärkerer Entartung graphisch nach komplizierteren hier nicht wiedergegebenen Gleichungen. Es ergaben sich z. B. folgende Werte: für $T = 320$ °K, $r = 0,45$, für $T = 200$ °K, $r = 0,8$, für $T = 40$ °K, $r \approx 1,4$. Der Wert $r = 2$ wird nach diesen Rechnungen im untersuchten Bereich nicht erreicht. Danach haben wir bei Zimmertemperatur zumindest überwiegend Streuung an thermischen Gitterschwingungen (Q^\perp positiv), zu tiefen Tempe-

raturen hin nimmt Streuung an ionisierten Störstellen zu (Q^+ negativ). Diese Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zur Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit in Abb. 19. Allerdings hat man in letzter Zeit nun sowohl in theoretischen wie in experimentellen Arbeiten [30, 31] festgestellt, daß Q^+ und Q^- auch stark von der Bandform abhängen können. Obige Gleichungen gelten nur für parabolische Bandform. Nach den genannten Arbeiten konnte man nun z. B. besonders am InSb mit seiner nichtparabolischen Bandform finden, daß doch optische Gitterschwingungen eine große Rolle spielen, wie es für Verbindungshalbleiter eigentlich auch zu erwarten ist. Für ZnSb müßten hier noch umfangreichere Untersuchungen durchgeführt werden.

Abb. 28 zeigt die Thermokraft für verschiedene ZnSb-Proben bzw. $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristalle in Abhängigkeit von der Temperatur [32]. Zunächst

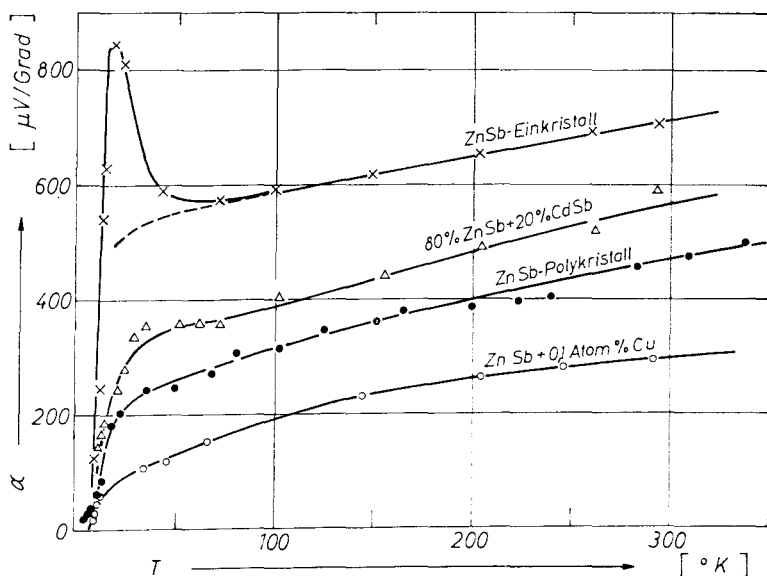


Abb. 28. Thermokraft α für verschiedene ZnSb-Proben bei tiefen Temperaturen

ist noch einmal eine Kurve für einen ZnSb-Polykristall wiedergegeben. Der Temperaturverlauf läßt sich durch die obigen Gleichungen 1 und 3 erfassen. Für den undotierten ZnSb-Einkristall gelingt das nur im Bereich von Zimmertemperatur bis hinab zu etwa 70 °K. Dann erfolgt zu tiefen Temperaturen hin ein starker Anstieg von α mit anschließendem Abfall zu noch tieferen Temperaturen. Nach Herring [33] muß man neben dem durch die obigen Gleichungen 1 und 3 gegebenen elektronischen Anteil der Thermokraft α_e einen Phononen-Anteil α_p (phonon-drag) berücksichtigen. Unter der Voraussetzung nicht zu hoher Ladungsträgerkonzentration kann man in erster Näherung schreiben

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_p.$$

Beim Phonon-drag-Effekt werden die Ladungsträger vom Phononenstrom zum kalten Ende der Probe hin gestreut. So ist α_p besonders groß, wenn die Wärmeleitfähigkeit κ groß ist. α_p wächst zu tiefen Temperaturen hin zunächst stark an, fällt dann aber wieder infolge Streuung der Phononen an den Probengrenzen (konstante freie Weglänge) ab.

Beim ZnSb-Polykristall wurde kein ausgeprägter Phonon-drag-Effekt beobachtet, da zunächst einmal die Wärmeleitfähigkeit kleiner ist als bei einkristallinem Material, wie noch weiter unten berichtet wird. Zum anderen wird der Effekt durch die höhere Ladungsträgerkonzentration herabgedrückt [33]. Letzteres zeigt auch die Messung an dem Cu-dotierten Einkristall ($n = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), der trotz gleicher Wärmeleitfähigkeit wie der undotierte Einkristall ($n = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) keinen Phonon-drag-Effekt zeigt.

5.2. Elektrische Transportgrößen bei hohen Temperaturen

Da ZnSb einige Bedeutung für thermoelektrische Anwendungen oberhalb Zimmertemperatur hat, ist es wichtig, auch in diesem Temperaturbereich seine Eigenschaften näher zu studieren. In dem hier untersuchten höheren Temperaturbereich ist es nicht mehr möglich, die Probe in eine Apparatur einzulöten und Thermoelemente und Potentialabgriffe an die Probe anzulöten. Die Proben wurden daher im wesentlichen zwischen verschiedenen temperierte Molybdänblöcke geklemmt, deren Temperaturen mit Thermoelementen gemessen wurden. Als Potentialabgriffe dienten Druckkontakte, als Federmaterial bewährte sich auch Molybdän [34].

Abb. 29 zeigt Meßergebnisse für undotiertes ZnSb für σ , R , und Q^{\perp} im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis etwa 500°C , aufgetragen über $1000/T$ (T in $^{\circ}\text{K}$) [34]. Für eine polykristalline Probe $P 1$ sind σ und α , für eine polykristalline Probe $P 2$ und einen Einkristall PE sind σ , R , α und Q^{\perp} wiedergegeben. Für die Breite der verbotenen Zone ΔE ergeben sich aus den Eigenleitungsgeraden für die elektrische Leitfähigkeit Werte zwischen $0,52$ und $0,60 \text{ eV}$. Für den Einkristall war zunächst einmal nur α bis hinauf zu 400°C gemessen worden. Dabei ergab sich die Kurve $\alpha_1(PE)$, d. h. von Zimmertemperatur ab zu höheren Temperaturen hin sofort ein starker Abfall der Thermokraft, was für ein sofortiges Einsetzen der Eigenleitung spricht. Zu Beginn dieser Messung hatte die Probe bei Zimmertemperatur eine Ladungsträgerkonzentration von $1,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Anschließend erfolgte eine abermalige Messung von α , gegeben durch die Kurve $\alpha_2(PE)$, und eine gleichzeitige Ermittlung von σ , R und Q^{\perp} in Abhängigkeit von der Temperatur (Kurven $\sigma(PE)$, $R(PE)$ und $Q^{\perp}(PE)$). Nun erfolgte der starke Abfall von α erst ab etwa 100°C , entsprechend zeigt R bei der gleichen Temperatur durch starken Abfall das Einsetzen der Eigenleitung an, unterhalb 100°C ist R nahezu konstant. Durch die vorangehende Erwärmung zur Messung von $\alpha_1(PE)$ war die Thermokraft für Zimmertemperatur von 740 auf $540 \mu\text{V Grad}^{-1}$ gesunken, die Ladungsträgerkonzentration gestiegen, die Beweglichkeit war etwa konstant geblieben. Im Laufe von Wochen konnten sich die alten Werte wieder einstellen. Durch die Erwärmung werden offenbar Ladungsträger freigemacht, die erst im Laufe der Zeit wieder rekombinieren. Entsprechendes Verhalten wurde bei den polykristallinen Proben festgestellt, nur setzte hier

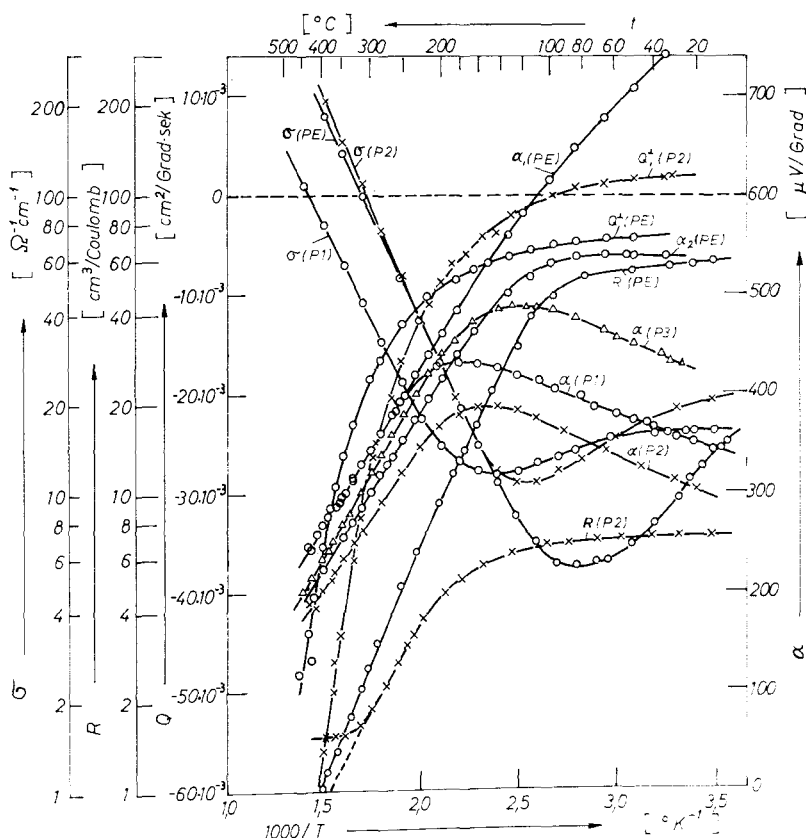


Abb. 29. Thermokraft α , elektrische Leitfähigkeit σ , Hall-Koeffizient R und transversaler Nernst-Ettingshausen-Koeffizient Q_{\perp} für undotiertes ZnSb oberhalb Zimmertemperatur, aufgetragen über $1000/T$

infolge höherer Ladungsträgerkonzentration von vornherein die Eigenleitung bei höheren Temperaturen ein; im Störleitungsgebiet ist R konstant und α steigt an. Der transversale Nernst-Ettingshausen-Effekt strebt im Gebiet der Eigenleitung stark negativen Werten zu.

Es wurden auch Messungen an verschiedenen dotierten ZnSb-Proben bei höheren Temperaturen durchgeführt, so an mit dem Akzeptoren erzeugenden Cu und mit dem Donatoren bzw. Akzeptoren erzeugenden Ga-dotierten Proben. Hier zeigten sich entsprechende Umwandlungserscheinungen, besonders bei Ga-Dotierung. Die Meßergebnisse seien hier nicht weiter wiedergegeben. Erläutert seien nur noch kurz einige Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit von α für eine polykristalline Probe der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb} + 0,1 \text{ Atom-}\%$ In. Wie oben erläutert, gelang bei derartigen Proben die Invertierung zum n-Typ, allerdings mit anschließender

Rückwandlung vom n- zum p-Typ. Die Probe war nach Abb. 30 zu Beginn der Messung schon wieder p-leitend. Nach Kurve 1 erfolgt mit steigender Temperatur sofort ein steiler Abfall der Thermokraft zu negativen Werten hin in einem kleinen Temperaturintervall. Etwa drei Tage später ist Kurve 2

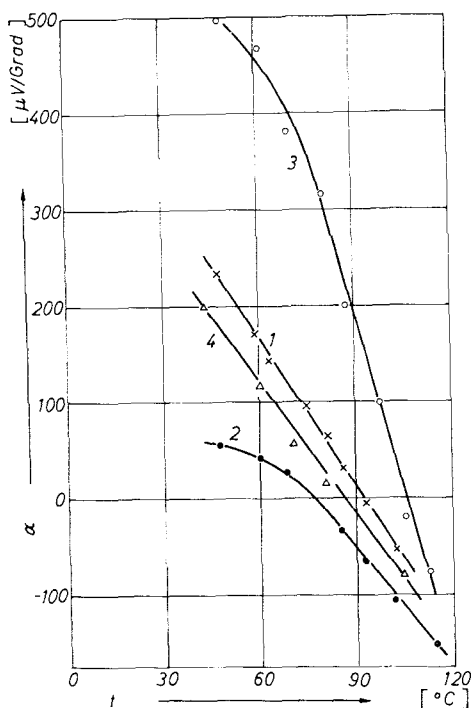


Abb. 30

Messung der Thermokraft für einen mit 0,1 Atom-% In dotierten polykristallinen Mischkristall $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Sb}$ oberhalb Zimmertemperatur

aufgenommen, sie beginnt bereits mit einem tieferen α -Wert. Nach einer längeren Zeit von vier Wochen folgt Kurve 3, inzwischen war eine stärkere Rückwandlung zum p-Typ erfolgt. Kurve 4 folgt hier bald anschließend, sie zeigt wieder einen tieferen Ausgangswert. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die für diese Probe erhaltenen $\alpha(T)$ -Kurven nicht die wahre Temperaturabhängigkeit von α für einen bestimmten Ausgangszustand bei Zimmertemperatur darstellen. Durch die erhöhte Meßtemperatur, die eben ein Tempern der Proben bewirkt, sowie den angelegten Temperaturgradienten werden für die Thermokraft negativere Werte erzeugt. So werden durch die Umwandlungsprozesse die $\alpha(T)$ -Kurven zu negativeren Werten hin verfälscht.

6. Die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wurde zwischen der Temperatur des flüssigen Heliums und Zimmertemperatur gemessen. Für die Einstellung konstanter Zwischentemperaturen diente ein sogenannter Heliumverdampfer [32, 35]. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte nach der statischen absoluten Methode. Zur Ermittlung der Temperaturen dienten Thermoelemente aus $\text{Au} + 2,1\% \text{Co}$

gegen Cu und Kohlewiderstandsthermometer. Die Temperaturdifferenzen wurden mit Differentialthermoelementen gemessen.

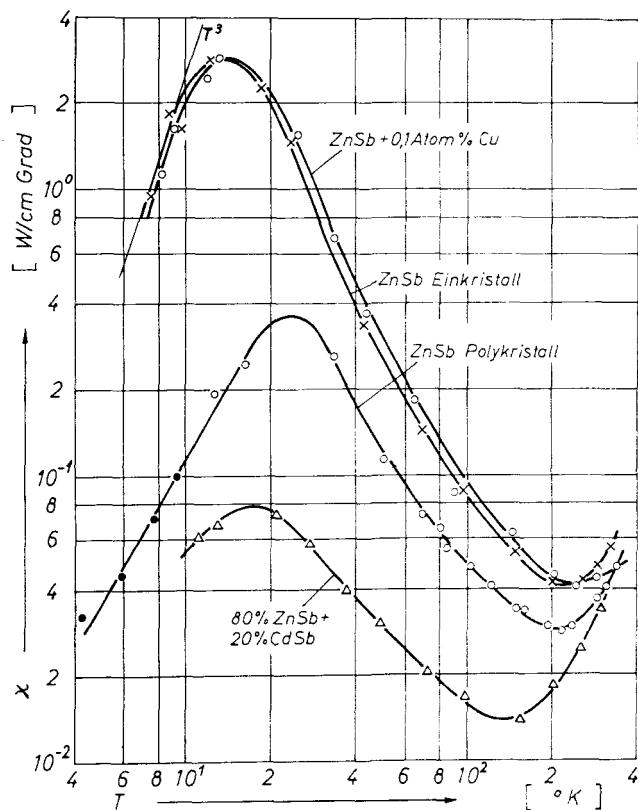


Abb. 31. Wärmeleitfähigkeit κ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Ergebnisse sind in Abb. 31 wiedergegeben [32]. Es handelt sich um die gleichen Proben wie in Abb. 28 für die Thermokraft. Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus einem Elektronenanteil κ_e und einem Gitteranteil κ_G zusammen:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_G.$$

Abschätzung des Elektronenanteils über die bei Nichtentartung geltende Gleichung [36]

$$\frac{\kappa_e}{\sigma \cdot T} = \frac{k^2}{e^2} (r + 2)$$

liefert innerhalb der Meßgenauigkeit für κ_e vernachlässigbare Werte (0,05 % für den undotierten, 4 % für den Cu-dotierten Einkristall bei Zimmertemperatur). Wir können daher die gemessenen κ -Werte praktisch als κ_G -Werte betrachten.

Leibfried und *Schlömann* geben für den idealen Kristall folgende Gleichungen für die Gitterwärmeleitfähigkeit κ_G , bestimmt durch den „Drei-Phononen-Umklapp“-Prozeß [37]:

$$\kappa_G = \kappa_0 \cdot f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

mit

$$\kappa_0 = \frac{24}{10} (4)^{1/3} \left(\frac{h}{k}\right)^{-3} \frac{M \cdot \delta \cdot \Theta_D^2}{\gamma^2}$$

und

$$f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \frac{\Theta_D}{T} \quad \text{für } T > \Theta_D,$$

$$f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2 \frac{\Theta_D}{e b \cdot T} \quad \text{für } T \ll \Theta_D,$$

wobei Θ_D die Debye-Temperatur, M die Atommasse, γ den Grüneisen-Parameter und δ das vom Atom beanspruchte Volumen bedeuten und $b \approx 2$ ist. Bei den tiefsten Temperaturen beginnt Streuung der Phononen an den Kristallgrenzen, so daß κ_G für $T \rightarrow 0$ nicht gegen Unendlich gehen kann. *Casimir* [38] gibt für dieses Gebiet eine Beziehung der Form:

$$\kappa_G \sim T^3.$$

Die dem idealen Kristall hier am nächsten kommenden einkristallinen Proben zeigen unterhalb 200 °K zumindest qualitativ das oben beschriebene Verhalten: zwischen 200 und 100 °K einen Anstieg nach $1/T$, gefolgt von einem noch stärkeren Anwachsen zu noch tieferen Temperaturen bis zu einem Maximum; bei den tiefsten Temperaturen schließlich ein T^3 -Gesetz.

Für den ZnSb-Polykristall zeigt κ zwischen 180 und 80 °K ein $1/T$ -Gesetz; das Maximum von κ ist nicht so hoch und ist gegenüber den Einkristallen zu höheren Temperaturen hin verschoben, da infolge der kleineren Kristallite im Polykristall schon bei höheren Temperaturen überwiegende Streuung an den Kristallitgrenzen erfolgt. Allerdings ergibt sich bei den tiefsten Temperaturen kein T^3 -, sondern eher ein T^2 -Gesetz, wie es *Klemens* [39] für überwiegende Streuung der Phononen an Versetzungen angibt. Daß die Wärmeleitfähigkeit des Polykristalls aber auch im ganzen Temperaturbereich tiefer liegt als bei den Einkristallen, wird seinen Grund darin haben, daß auch bei höheren Temperaturen Streuung an Versetzungen und Korngrenzen zwar nicht den dominierenden, aber doch einen mit den Umklapp-Prozessen etwa vergleichbaren Einfluß hat.

Thermoelektrische Materialien sollen möglichst von vornherein eine verhältnismäßig kleine Wärmeleitfähigkeit haben. Eine weitere Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit kann man durch Mischkristallbildung erreichen, indem man also z. B. ZnSb mit CdSb legiert. Beim Mischkristall erfolgt infolge der Besetzung gleichwertiger Gitterplätze durch Zn- oder Cd-Atome zusätzlich Streuung an punktförmigen Gitterbaufehlern und damit eine weitere Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit. *Klemens* [39] gibt dafür folgende Gleichung

$$\kappa_p = \frac{0.9 \cdot h \cdot \bar{v}^2}{4 \cdot \pi^3 \cdot A \cdot T \cdot N_l} \quad (T < \Theta_D),$$

wobei v die Schallgeschwindigkeit, N_i die Konzentration der Gitterbaufehler und A eine Konstante bedeuten. Die Messungen ergeben nach Abb. 31 für den polykristallinen Mischkristall im ganzen Gebiet von 150 bis 20 °K ein $1/T$ -Gesetz.

Zwischen 150 und 250 °K durchläuft die Wärmeleitfähigkeit für alle Proben ein Minimum, um zu höheren Temperaturen hin dann überraschenderweise wieder anzusteigen, obwohl hier kaum schon eine für die Eigenleitung charakteristische ambipolare Diffusion vorliegt. *Pilat, Anatychuk und Lyubchenko* [40, 41] haben ein ähnliches Verhalten für CdSb -Kristalle festgestellt und diese Erscheinung infolge der Durchlässigkeit von CdSb im infraroten Gebiet auf Wärmetransport durch elektromagnetische Strahlung zurückgeführt. Es ist möglich, daß man diesen Anstieg von κ beim ZnSb auf die gleiche Weise erklären kann. Nehmen wir für eine dem Emissionsmaximum der Heizung entsprechende Wellenlänge für den Brechungsindex n und den Absorptionskoeffizienten K die Werte $n = 5,1$ und $K = 3 \text{ cm}^{-1}$ für die 100-Richtung des ZnSb von *Komiya, Masumoto und Fan* [42], so liefern Berechnungen dieses Strahlungsanteils der Wärmeleitfähigkeit nach einer Gleichung von *Genzel* [43]:

$$\kappa_{\text{Str.}} = \frac{16}{3} \frac{n^2 \cdot \sigma_{\text{SB}} \cdot T}{K}$$

für $\kappa_{\text{Str.}} \approx 0,7 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gegenüber einem experimentellen Wert der Abweichung vom $1/T$ -Gesetz von etwa $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Es ist möglich, daß noch andere Mechanismen wie ambipolare Diffusion eine Rolle zu spielen beginnen. *Devyatкова* [44] versuchte einen ähnlichen Anstieg beim PbTe durch einen Wärmetransport durch Exzitonen zu erklären.

Nach der Diesselhorstschen Methode [45] durchgeführte Vergleichsmessungen der Wärmeleitfähigkeit bei Zimmertemperatur lieferten um etwa 40 % tiefere Werte. Wir haben in diesem Zusammenhang mit systematischen Vergleichsmessungen der leicht mit Fehlern behafteten Wärmeleitfähigkeitsmessungen nach der absoluten statischen, der Diesselhorstschen und der Angström-Methode begonnen.

Bei der Angström-Methode wird eine Temperaturwelle durch die Probe geschickt. Amplitude und Phase an einem bestimmten Punkte der Probe hängen außer von der Frequenz vom Probenmaterial ab. Aus den Amplituden und Phasen an zwei Punkten längs der Probe kann die Temperaturleitzahl (thermal diffusivity) k bestimmt werden, die mit der spezifischen Wärmeleitfähigkeit κ (im Falle von sinusförmigen Wellen und einseitig unendlich langer Probe) durch folgende Gleichung verbunden ist [46]:

$$k = \frac{\kappa}{\rho \cdot s} = \frac{\pi \cdot l^2}{T_p \cdot \Delta \alpha \cdot \ln \frac{B_1}{C_1}}$$

Dabei ist ρ die Dichte, s die spezifische Wärme, l der Abstand zwischen den Punkten, T_p die Periode, $\Delta \alpha$ die Phasendifferenz und B_1/C_1 das Verhältnis der Amplituden an den beiden Meßpunkten. Zur Bestimmung von κ muß hier also neben k auch die Dichte ρ und die spezifische Wärme s gemessen werden.

Zur Erzeugung der Temperaturwellen wurde hier wie von *Green* und *Cowles* [46] ein durch ein Relais laufend umgepoltes Peltier-Element benutzt, auf dessen Brücke die Probe mit einem Ende aufgelötet wurde. Das andere Probenende blieb frei. Abb. 32 zeigt als ein Beispiel für unsere ersten Messungen den Verlauf

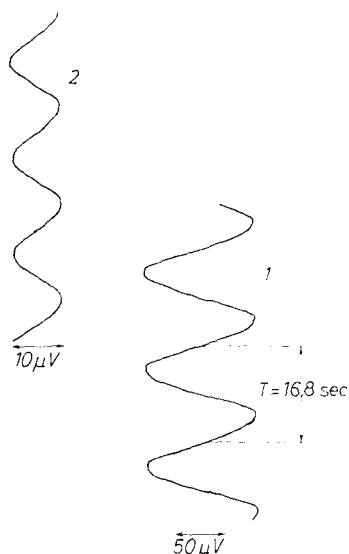


Abb. 32

Bei der Angström-Methode erzeugte Temperaturschwankungen an den Punkten 1 und 2 längs einer ZnSb-Probe, dargestellt durch die Thermospannungsschwankungen an diesen Punkten gegenüber dem freien Ende der Probe

der Temperaturschwankungen an den beiden Punkten 1 und 2 einer einkristallinen ZnSb-Probe [47]. Als Maß für die Temperaturschwankungen wurde die Thermospannung der Probe selbst bezogen auf die Temperatur des freien Endes der Probe aufgezeichnet. Die Temperaturwellen sind danach stark gedämpft und haben in einiger Entfernung vom Peltier-Element etwa die Gestalt von Sinuswellen. Die Messungen ergeben für die Temperaturleitzahl einen Wert von $k = 0,014 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Zum Vergleich sind einige Werte für andere Materialien in der Tabelle 2 angegeben [46].

Tabelle 2: Temperaturleitzahlen für einige Materialien

	Bi_2Te_3	InSb	InAs	GaAs
k	0,014	0,086	0,15	0,25

In Abb. 33 sei noch für die Proben der Abb. 31 die aus der Thermokraft α (Abb. 28), der Wärmeleitfähigkeit κ (Abb. 31) und der (hier für diese Proben nicht besonders dargestellten) elektrischen Leitfähigkeit σ berechnete Effektivität $z = \alpha^2 \sigma \cdot \kappa^{-1}$ unterhalb Zimmertemperatur wiedergegeben. Diese Proben sind verschieden weit von optimaler Dotierung entfernt; für optimale Dotierung ergeben sich bei Zimmertemperatur z -Werte der Größenordnung $1 \cdot 10^{-3}$

Grad⁻¹. Die Effektivität nimmt aber zu tiefen Temperaturen hin stark ab; Maxima in der Thermokraft werden durch Maxima in der Wärmeleitfähigkeit aufgehoben.

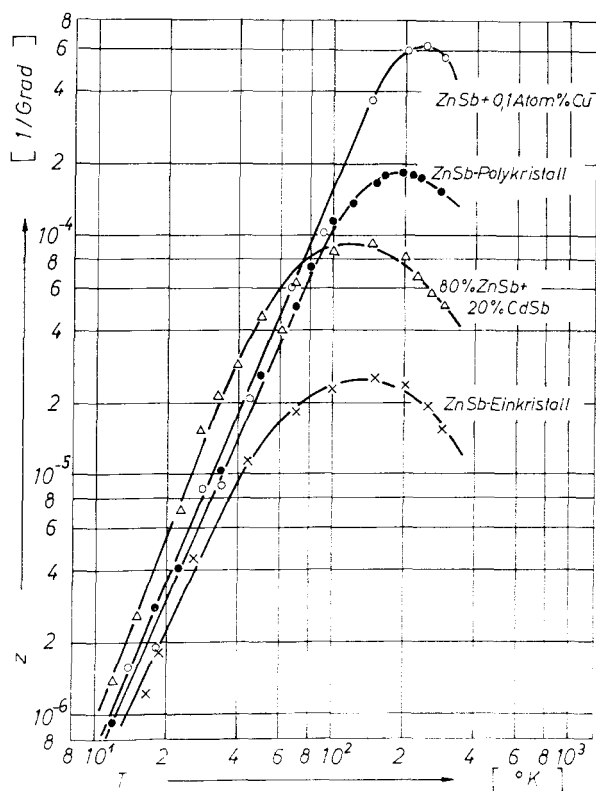


Abb. 33. Effektivität $z = \alpha^2 \sigma \cdot \kappa^{-1}$ für einige ZnSb-Proben bei tiefen Temperaturen

Literatur

- [1] A. F. Joffé: Semiconductor Thermoelements and Semiconducting Cooling, Infosearch, London (1956).
- [2] E. Justi und G. Lautz: Z. Naturforschg. **7a**, 191, 602 (1952).
- [3] R. R. Heikes und R. W. Ure: Thermoelectricity: Science and Engineering. Interscience, New York-London (1961).
- [4] G. Neumann: Dissertation, T.H. Braunschweig (1960).
- [5] E. Justi, G. Neumann und G. Schneider: Z. Physik **156**, 217 (1959).
- [6] T. Takei: Sci. Rep. Tohoku Univ. **16**, 1031 (1927).
- [7] S. F. Zvezduy: Z. anorg. Chem. **49**, 384 (1906).
- [8] E. D. Devyatkova, Y. u. P. Mashalovoz und L. S. Stilbans: Zh. tekhn. Fiz. **22**, 129 (1952).
- [9] E. Justi, E. Lang und G. Schneider: Advanc. Energy Conv. **4**, 15 (1964).

- [10] *M. Mikšovský, K. Smirous und K. Toman*: Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1961), p. 1087.
- [11] *A. Hrubý, I. Beránková und V. Misková*: Phys. Stat. Solidi **3**, 289 (1963).
- [12] *R. L. Eisner, R. Mazelsky und W. A. Tiller*: J. Appl. Phys. **32**, 1833 (1961).
- [13] *E. Justi, W. Rasch und G. Schneider*: Advanc. Energy Conv. **4**, 27 (1964).
- [14] *H. J. Ahlgrimm und G. Schneider*: erscheint demnächst.
- [15] *I. M. Pilat, V. D. Iskra und V. B. Shuman*: Sov. Phys.-Sol. State **1**, 354 (1959).
- [16] *S. M. Gusev und R. V. Rakin*: Sov. Phys.-Sol. State **4**, 1704 (1963).
- [17] *G. Schneider*: Dissertation, T.H. Braunschweig (1962).
- [18] *G. Brandt und G. Schneider*: erscheint demnächst.
- [19] *E. Justi und G. Schneider*: Z. Naturforschg. **16a**, 628 (1961).
- [20] *O. V. Emeljanenko, E. Justi und G. Schneider*: Z. Naturforschg. **16a**, 1108 (1961).
- [21] *C. S. Hung und J. R. Gliessmann*: Phys. Rev. **96**, 126 (1954).
- [22] *N. F. Mott*: Canad. J. Phys. **34**, 1356 (1956).
- [23] *T. Kasuya*: J. Phys. Soc. Japan **13**, 1096 (1958).
- [24] *W. Sasaki, C. Yamanuchi und G. M. Hotayama*: Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1961), p. 159.
- [25] *Y. Toyozawa*: Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1961), p. 215.
- [26] *R. F. Broom*: Proc. Phys. Soc. London **71**, 470 (1958).
- [27] *Y. Toyozawa*: J. Phys. Soc. Japan **17**, 986 (1962).
- [28] *K. Auch*: Dissertation, Braunschweig (1963).
- [29] *I. M. Tsidi'kovskii*: Thermomagnetic Effects in Semiconductors, Infosearch, London (1962).
- [30] *J. Kolodziejczak und L. Sosnowski*: Acta Phys. Pol. **21**, 399 (1962).
- [31] *H. Wagini*: Z. Naturforschg. **19a**, 1527 (1964).
- [32] *B. Fay, E. Justi und G. Schneider*: Advanc. Energy Conv. **5**, 345 (1965).
- [33] *C. Herring*: Phys. Rev. **96**, 1163 (1954).
- [34] *K. J. Hettwer, E. Justi und G. Schneider*: Advanc. Energy Conv. **5**, 355 (1965).
- [35] *G. Klipping*: Kältetechnik **13**, 250 (1961).
- [36] *J. R. Drabble und H. J. Goldsmid*: Thermal Conduction in Semiconductors, Pergamon Press, Oxford (1961).
- [37] *G. Leibfried und E. Schlömann*: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Mathem.-phys. Kl. **2a**, 71 (1954).
- [38] *H. B. G. Casimir*: Physica **5**, 495 (1938).
- [39] *P. G. Klemens*: Handbuch der Physik, Bd. 14, S. 198, Springer, Berlin (1956).
- [40] *I. M. Pilat, L. I. Anatyckuk und A. V. Lyubchenko*: Sov. Phys.-Sol. State **4**, 1210 (1962).
- [41] *I. M. Pilat und L. I. Anatyckuk*: Sov. Phys.-Sol. State **6**, 18 (1964).
- [42] *H. Komiya, K. Masumoto und H. Y. Fan*: Phys. Rev. **133**, A 1679 (1964).
- [43] *L. Genzel*: Z. Physik **135**, 177 (1953).
- [44] *E. D. Decyatkova*: Sov. Phys.-Techn. Phys. **2**, 414 (1957).
- [45] *H. Diesselhorst*: Z. Instrumentenk. **22**, 115 (1902).
- [46] *A. Green und L. E. J. Cowles*: J. Sc. Instr. **37**, 349 (1960).
- [47] *W. Scharf und G. Schneider*: erscheint demnächst.